

QD
1
M33
V.15
1958
PER

X

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ,
Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs, Á. KISS, M. KORACH,
J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

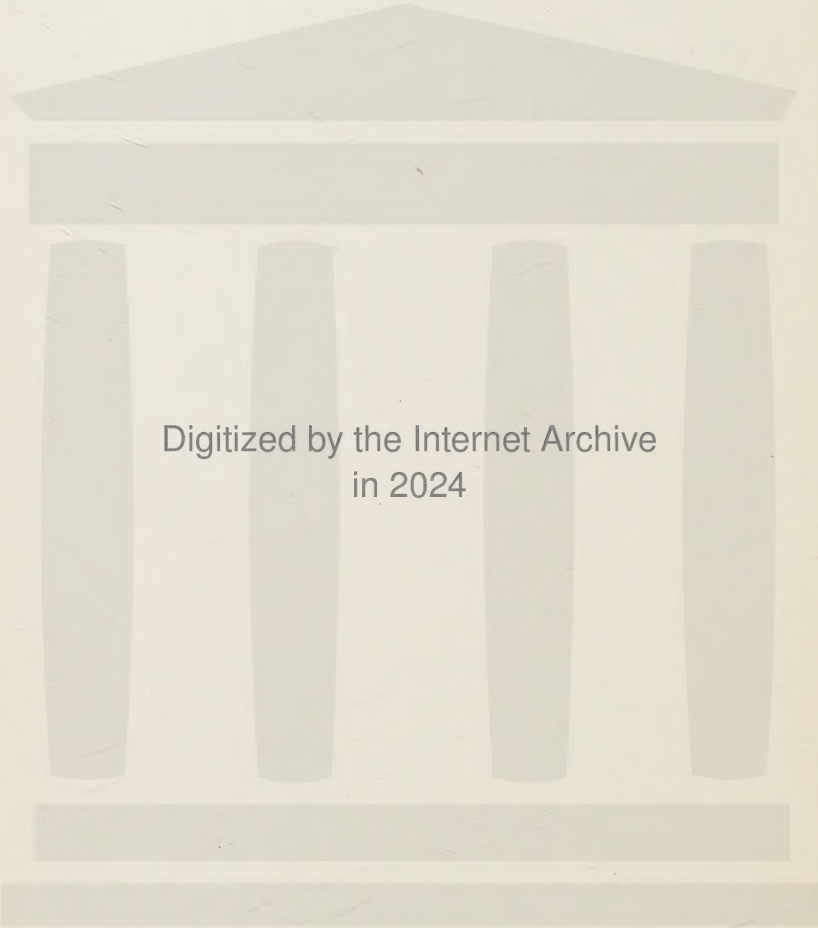
REDIGIT

Z. CSÜRÖS

TOMUS 15.



1958



Digitized by the Internet Archive
in 2024

INDEX

Acta Chim. Hung.

Tomus 15.

GY. ALMÁSSY : Detection of Uranium (VI) by Salicylic Aldoxime	225
T. BÁLINT : Investigation of Aromatic Content of Kerosene and Gas Oil Fractions by Ultra-violet Light Absorption	139
É. BÁNYAI s. L. ERDEY	65
E. BEREZ : Über die thermodynamische Untersuchung von Salzlösungen mit drei Komponenten.....	301
L. BEREGI s. G. FODOR	315
E. BODOR : Über die Wirkung der Temperatur auf den Verlauf der polarographischen sowie oszillographisch-polarographischen Kurven	191
R. BOGNÁR s. V. SZABÓ	103
L. J. CSÁNYI : On the Formation of Isopoly Acids. Paper Chromatographic Study of the Aggregation Process of Molybdic Acid	257
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI : Über die Reaktion zwischen den Peroxyverbindungen und Rhodanidionen. Bemerkungen zur Existenz der Solvat-Peroxyssäuren (Peroxyssäuren vom neuen Typ)	231
J. CSÁSZÁR s. Á. KISS	151
F. DULLIEN s. G. SCHAY	273
L. ERDEY, É. BÁNYAI, E. ZALAY und M. TÉSY : Herstellung und Redoxpotentiale von Variaminblauderivaten	65
L. ERDEY und Gy. RÁDY : Redox titrationen in nichtwässrigen Lösungen.....	81
L. ERDEY s. L. JANKOVITS	163
G. FODOR, L. BEREGI et F. KÁLLAY : Les résultats des recherches concernant la chimie des composés furaniques en Hongrie.....	315
O. FUCHS s. M. KRAUT	19
V. FÜRST s. F. TÜDÖS	417, 441
Gy. GÁL und I. KRASZNAI : Role of Halogen Aluminium Alcoholates in the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction, IV. Reduction of Aldehydes and Unsaturated Ketones by a Mixture of Aluminium Isopropylate and Chloro-Aluminium Isopropylate... ..	211
Gy. GÁL s. G. TOKÁR.....	375
E. HAIDEGGER und V. HESP : Investigation of the Composition of Bitumina and Asphalts	325
A. HAJÓS und J. KOLLONITSCH : Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, V. Über threo- β -p-Nitrophenylserin	175
Gy. HARDY und J. SZITA : Initiation Reactions in the Polymerization of Vinylesters and Investigation of their Correlation with Acid Radicals	339
V. HESP s. E. HAIDEGGER	325
E. HORVÁTH s. Á. KISS	151
B. JÁMBOR : Polarographische Untersuchung des Photoproduktes von Triphenyltetrazoliumchlorid.....	27
L. JANKOVITS und L. ERDEY : Calciumbestimmung in Anwesenheit von Eriochromrot B als Indikator	163
F. KÁLLAY s. G. FODOR	315
A. F. KAPUSTINSKY : Ionic Radii and the Law of Multiple Proportions	217
A. F. KAPUSTINSKY : Wärmekapazität der Ionen in wässrigen Lösungen	351
E. KASZTREINER s. M. KRAUT	19
Á. KISS, J. CSÁSZÁR und E. HORVÁTH : Beiträge zur Lichtabsorption der Ni (II)-Komplexe	151
F. KLIVÉNYI s. E. VINKLER	385
J. KOLLONITSCH s. A. HAJÓS	175
F. KÖRÖSY : Blue Derivatives of Carotenoids	35
Ö. KOVÁCS : Use of Paper Chromatography in the Last Steps of the Synthesis of Scopolamine	95
Z. KOVÁTS : Biuretreaktion der Proteine, VII. Untersuchung der Hydrolyse von verschiedenen Mengen Kupfer enthaltenden Gliadin-Biuretkomplexen	9
I. KRASZNAI s. Gy. GÁL	211
M. KRAUT, L. TOLDY, E. KASZTREINER, O. FUCHS und L. VARGHA : Investigations of Antihistamines, I. Preparation of Substituted Acid Amides and Their Reduction by Lithium Aluminium Hydride	19

M. KRAUT s. L. TOLDY	265
G. MARKÓCZY s. A. SZILÁGYI	365
GY. MATOLCSY s. K. SZABÓ	201
A. MESSMER, J. VÁRADY und I. PINTÉR: Halogenierung und cyclisierende Dehydrierung mit Tribromphenolbrom	183
J. NYILASI: Über die katalytische Wirkung der Kupferkomplexe auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Glykokolls	51
E. OSWALD s. K. SZABÓ	1
I. PINTÉR s. A. MESSMER	183
M. PUSKÁS s. V. SZABÓ	103
GY. RÁDY s. L. ERDEY	81
B. RÁSKAY s. A. SZILÁGYI	365
G. SCHAY, GY. VARSÁNYI and F. DULLIEN: Investigation of the Raman Spectra of α -Furyl and α -Benzofuryl Ketoximes	273
I. SIMONYI und G. TOKÁR: Untersuchung der <i>Friedel-Crafts</i> - und der <i>Friess</i> -schen Ketonsynthesen. Bestimmung von Oxoverbindungen im Reaktionsgemisch. Bestimmung der o- und p-Isomeren nebeneinander	285
I. SIMONYI und G. TOKÁR: Untersuchung von Aluminiumalkoholaten, II. Reaktionen des Aluminiumphenolats und -benzylats mit Salzsäure	297
I. SIMONYI s. G. TOKÁR	291, 375
N. I. SMIRNOW s. F. TÜDŐS	399, 401, 409
F. SOLYMOSSI s. L. J. CSÁNYI	231
J. SZABÓ s. E. VINKLER	385
K. SZABÓ and GY. MATOLCSY: New Organic Phosphorus Compounds as Insecticides, III. Mixed Glycol Esters	201
K. SZABÓ and E. OSWALD: Sulphonyl and Phosphoryl Derivatives of Cyclic Maleic Hydrazide	1
V. SZABÓ, R. BOGNÁR and M. PUSKÁS: Investigation of the Glycosides of <i>Sophora japonica</i> L., V. Studies with the Use of Paper Chromatography	103
A. SZILÁGYI, G. MARKÓCZY and B. RÁSKAY: Investigations on Modern Processing of Hungarian Brown Coal Tars	365
J. SZITA s. GY. HARDY	339
M. TÉSY s. L. ERDEY	65
G. TOKÁR, GY. GÁL und I. SIMONYI: Neue organisch-chemische Bestimmungsmethoden und ihre Bedeutung bei der präparativen Arbeit, II.	375
G. TOKÁR und I. SIMONYI: Untersuchung von Aluminiumalkoholaten, I. Aliphatische Halogenaluminiumalkoholate. Darstellung und thermische Zersetzung salzsaurer Komplexe der Halogenaluminiumalkoholate	291
G. TOKÁR s. I. SIMONYI	285, 297
L. TOLDY, M. KRAUT and L. VARGHA: Investigations of Antihistamines, II. Simple New Synthesis of Ethylenediamine Derivatives	265
L. TOLDY s. M. KRAUT	19
F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, I. Kinetik der in einer Stufe verlaufenden Inhibition	389
F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, II. Mechanismus der in zwei Stufen verlaufenden Inhibition	401
F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, III. Kinetik der Kopolymerisation des Inhibitors	409
F. TÜDŐS und V. FÜRST: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, IV. Die mit Chinonen inhibierte thermische Styrolpolymerisation	417
F. TÜDŐS und V. FÜRST: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, V. Wirkungsmechanismus der stabilen freien Radikale	441
J. VÁRADY s. A. MESSMER	183
L. VARGHA s. M. KRAUT	19
L. VARGHA s. L. TOLDY	265
GY. VARSÁNYI: The Near Ultraviolet Absorption Spectra of 1,3- and 1,4-Deuterofluorobenzene	115
GY. VARSÁNYI s. G. SCHAY	273
E. VINKLER, F. KLIVÉNYI und J. SZABÓ: Investigations in the Field of Organic Sulphur Compounds (Short Communication)	385
E. ZALAY s. L. ERDEY	65
Buchbesprechung — Book review	199

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung.

Том 15.

Дь. Альмашии: Обнаружение урана (VI) с помощью салицилового альдоксима	225
Т. Балнт: Изучение содержания ароматических соединений в дистиллатах керосина, методом ультрафиолетовой спектроскопии	139
Э. Баньаи см. Л. Эрдеи	65
Э. Берец: Термодинамическое исследование трехкомпонентных солевых растворов	301
Л. Береги см. Г. Фодор	315
Э. Бодор: Влияние температуры на ход полярографических и осциллографо-полярографических кривых	191
Р. Богнар см. В. Сабо	103
Й. Варади см. А. Мессмер	183
Л. Варга см. М. Краут	19
Л. Варга см. Л. Тольди	265
Дь. Варшаньи: Близкий ультрафиолетовый спектр поглощения паров 1,3- и 1,4-деутерофторбензолов	115
Дь. Варшаньи см. Г. Шай	273
Э. Винклер, Ф. Кливени и Й. Сабо: Исследования в области сернистых органических соединений (краткое сообщение)	385
Дь. Гал и И. Краснаи: Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении методом Мервейна-Пондорфа Верли, IV. Восстановление альдегидов и непредельных кетонов смесью изопропилата и хлоризопропилата алюминия	211
Дь. Гал см. Г. Токар	375
Ф. Дуллиен см. Г. Шай	273
Э. Залаи см. Л. Эрдеи	65
Ф. Каллаи см. Г. Фодор	315
А. Ф. Капустинский: Ионные радиусы и закон кратных отношений	217
А. Ф. Капустинский: Теплоемкость ионов в водных растворах	351
Э. Кастрейнер см. М. Краут	19
А. Кишиш, Й. Часар и Э. Хорват: Данные к светопоглощению комплексов Ni(II)	151
Ф. Кливени см. Э. Винклер	385
Й. Коллонич см. А. Хайош	175
З. Ковач: О биуретовой реакции белков, VII. Изучение гидролиза биуретовых комплексов глиаина, содержащих различное количество меди	9
Э. Ковач: Применение хроматографии на бумаге в последней фазе синтеза скополамина	95
И. Краснаи см. Дь. Гал	211
М. Краут, Л. Тольди, Э. Кастрейнер, О. Фукс и Л. Варга: Исследования в области антигистаминов, I. Получение замещенных амидов кислот и их восстановление с помощью LiAlH ₄	19
М. Краут см. Л. Тольди	265
Ф. Кёёши: Синие Дериваты каротиноидов	35
Г. Маркоци см. А. Силадьи	365
Дь. Матольчи см. К. Сабо	201
А. Мессмер, И. Варади и И. Пинтер: Галогенирование и циклизирующее дегидрирование трибромфенольбромом	183
Я. Нилаши: Каталитическое действие медных комплексов на скорость разложения гликокола	51
Э. Освальд см. К. Сабо	1
И. Пинтер см. А. Мессмер	183
М. Пушкаш см. В. Сабо	103
Дь. Ради см. Л. Эрдеи	81
Б. Рашкаи см. А. Силадьи	365

Й. Сабо см. Э. Винклер	385
К. Сабо и Дь. Матольчи: Новые фосфорорганические соединения, как инсектициды, III. Смешанные эфиры гликоля	201
К. Сабо и Э. Освальд: Сульфонильные и фосфорильные производные циклического гидразида малеиновой кислоты	1
В. Сабо, Р. Богнар и М. Пушкаш: Изучение глюкозидов японской акации (<i>Sophora japonica</i> L.), V. Исследования с помощью хроматографии на бумаге	103
А. Силадьи, Г. Маркоци и Б. Рашкаи: Опыт по современной обработке отечественного буроугольного дегтя	365
Й. Сита см. Дь. Харди	339
Н. И. Смирнов см. Ф. Тюдеш	389, 401, 409
М. Теши см. Л. Эрдеи	65
Г. Токар, Дь. Гал и И. Шимони: Новые методы в органо-химических анализах и их значение в препаративной работе, II.	375
Г. Токар и И. Шимони: Изучение алкоголятов алюминия, I. Алифатические галоидалкоголяты алюминия. Получение и термическое разложение их солянокислого комплекса	291
Г. Токар см. И. Шимоньи	285, 297
Л. Тольди, М. Краут и Л. Варга: Исследования в области антигистаминов, II. Новый, простой синтез производных этилендиамина	265
Л. Тольди см. М. Краут	19
Ф. Тюдеш и Н. И. Смирнов: Кинетика ингибирования термополимеризации и стирола	
I. Кинематика одноступенчатого ингибирования	389
II. Механизм двухступенчатого ингибирования	401
III. Кинетика кополимеризации ингибитора	409
Ф. Тюдеш и В. Фюрст: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола.	
IV. Ингибирование термополимеризации стирола хинонами	417
V. Механизм действия стабильных свободных радикалов	441
Г. Федор, Л. Береги и Ф. Каллаи: Достижения исследований в области химии фурана в Венгрии	315
О. Фукс см. М. Краут	19
В. Фюрст см. Ф. Тюдеш	417, 441
Э. Хайдеггер и В. Хесп: Изучение структуры битумов и асфальтов	325
А. Хайоши и Я. Коллонич: Исследования в области синтеза хлорамфеникола, V. Исследование трео- β -п-нитрофенилсеринов	175
Дь. Харди и Й. Сита: Реакция инициирования полимеризации виниловых эфиров и изучение ее в зависимости от кислотного радикала	339
В. Хесп см. Э. Хайдеггер	325
Э. Хорват см. А. Кишиш	151
Л. Й. Чаньи и Ф. Шоймоши: О реакции происходящей между перекисными соединениями и тиоциановыми ионами. Примечания к существованию сольватов перекисной кислоты (перекисные кислоты нового типа)	231
Л. Й. Чаньи: Об образовании изополикислот. Агрегация ионов молибдата кислотного металла, происходящая под влиянием кислоты	257
Й. Часар см. А. Кишиш	151
Г. Шап, Дь. Варшани и Ф. Дуллен: Изучение спектра рамана кетоксимов α -фурила и α -бензофурила	273
И. Шимоньи и Г. Токар: Изучение синтезов кетонов по Фридли-Крафтсу и Фрису. Определение оксо-соединения в реакционной смеси, определение о- и п-изомеров в смеси	285
И. Шимоньи и Г. Токар: Изучение алкоголятов алюминия, II. Реакции фенолата и бензилата алюминия с соляной кислотой	297
И. Шимоньи см. Г. Токар	291
Ф. Шоймоши см. Л. Й. Чаньи	231
Л. Эрдеи, Э. Баньаи, Э. Залаи и М. Теши: получение производных основного гариамин-синего в и их окислительно-восстановительные потенциалы	65
Л. Эрдеи и Дь. Ради: Окислительно-восстановительные титрования в безводной среде	81
Л. Эрдеи см. Л. Янкович	163
Б. Ямбор: Полярографическое исследование фотопродукта трифенил-тетразолий-хлорида	27
Л. Янкович и Л. Эрдеи: Титрование кальция с помощью индикатора «Эриохром-рот В»	163
Обзор книг	199

SULPHONYL AND PHOSPHORYL DERIVATIVES OF CYCLIC MALEIC HYDRAZIDE

K. SZABÓ and E. OSWALD

(Research Institute for Plant Protection, Budapest)

Received September 14, 1955*

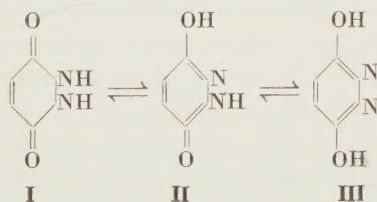
Cyclic maleic hydrazide (1,2-dihydro-4,6-pyridazinedione) was first synthesized in 1895 by CURTIUS and FOERSTERLING [1]. It has recently been discovered that maleic hydrazide affects plant development in a specific way [2, 3, 4, 5], in that moderate doses periodically stop the growth of plants, without, however, any pathologic effect. Greater doses can obviously have fatal consequences, as phytotoxic action can replace the phytostatic effect. These observations awakened an interest in this compound and its derivatives which became the favourite themes of biochemical and chemotherapeutical research [6, 7]. Among others, the compounds have intensively been studied as antituberculotics.

Simultaneously with scientific researches in this field, the industrial synthesis of maleic hydrazide was also established, presenting new processes for the cheap preparation of maleic hydrazide in fair yields [8, 9].

On taking these facts into consideration, it seemed promising to prepare some new derivatives of cyclic maleic hydrazide which were expected to possess biological activity. Patents were issued earlier to the U.S. Rubber Co. [11] for a process of preparing derivatives of maleic hydrazide acylated by carboxylic acids. The preparation of derivatives of this type was described by STEFANIE and HOWARD [12] as well.

Following this course, new acyl derivatives (sulphonyl and phosphoryl) of the expected biological activity were first synthesized by us, in general, applying the reaction of cyclic hydrazide to various acid chlorides in pyridine.

In principle, three tautomeric forms of maleic hydrazide can participate in this reaction :

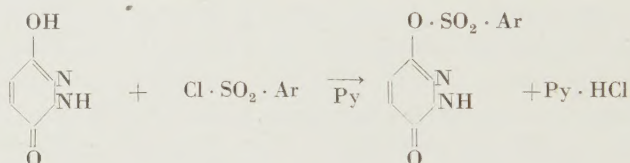


* Presented April 27, 1956 by Á. GERECS.

The positive reaction with ferric chloride indicates the presence of a phenolic hydroxyl group, thus form **I** may be discarded. An argument against form **III** is, that on dissolving maleic hydrazide in an excess of ethanolic potassium hydroxide, only one mole of base was bound, in accordance with the investigations of ARNDT [10], pointing out, that only one of the —CONH— groups is tautomerized. The observation that only one MeO group forms in the reaction with diazomethane, confirms the presence of the only hydroxyl group.

Therefore, the conclusion seems to be justified that maleic hydrazide reacts in the present reactions in its tautomeric form **II**. Accordingly, as stated by STEFANIE and HOWARD [12] referring to the experiments carried out by them, mainly O-acyl derivatives form under the action of acylating agents.

Under these circumstances, the reactions conducted by us may be represented by the general formula

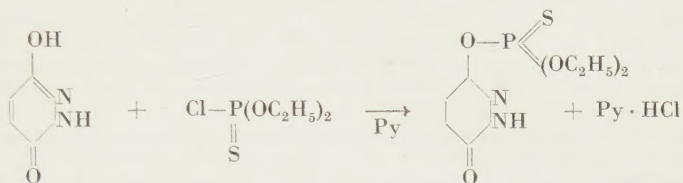


The following general method was applied. Sulphonyl chloride (one mole equivalent) was slowly added during stirring and cooling to the solution of maleic hydrazide in ten times as much pyridine (by weight). When the strongly exothermic reaction terminated, the cooled reaction mixture was adjusted to pH 2 with 1 : 1 diluted hydrochloric acid and the precipitated solid product separated by filtering under suction. On washing with water until no traces of hydrochloric acid were present and then drying, the product was obtained in an almost theoretical yield.

Compounds prepared in this way gave, in contrast to maleic hydrazide, no positive reaction with ferric chloride, indicating the absence of a free phenolic hydroxyl group in the acylated product. However, the new sulphonated derivatives were capable of binding another mole of alkali. Thus, they must possess an active hydrogen atom of acidic nature, a property which can be attributed to the intramolecular action of the new substituent of electron attractive capacity. Owing to the presence of an active hydrogen atom in the —HN— group, the compounds proved to be readily determinable by titration with alkalis.

The diethoxy thiophosphoryl derivative was prepared similarly to the sulphonyl derivative. The phosphorus-bearing new derivative appeared to be promising from the point of view of biological activity, as the action of maleic hydrazide on plant development is recently ascribed to its interfering effect in the phosphorus metabolism (formation of phosphate derivatives) [13].

The reaction proceeds according to the scheme already described at the sulphonyl derivatives :



The crystalline phosphorus derivative obtained in a relatively fair yield could be titrated with alkalis, similarly to the sulphonated derivatives, pointing out the presence of an acidic hydrogen. Its ferric chloride test was negative, confirming the presumed formation of the compound from tautomeric form II.

Some characteristic data and biological effects of the compounds prepared are presented in a Table (p. 6). Biological tests were carried out by the Department of Toxicology of this Institute.

While all the prepared compounds showed fungicidal activity, the order of this activity did not in any case exceed that of the ground compound. The observed activities on plant development were also similar to that of maleic hydrazide, in that they generally inhibited the germination of mono- and dicotyledonous plant seeds. When applied as a spray in a concentration of 0.5%, monocotyledonous plants were not affected, whereas a selective toxicity was observed in the case of young dicotyledonous plants. Of the woody plants, lilac was subjected to examinations. When the closed buds were treated with a spray of 12.5—50.0 mg/liter concentration, an inhibition of growth was observed. In contrast to this, when shooting buds were sprayed by solutions of the same concentration, the evolution of buds was stimulated.

Sulphonyl derivatives indicated no insecticidal effects, whereas the diethoxy thiophosphoryl derivative possessed insecticidal activity similar to that of parathion, at the same time showing a 3—4-times weaker toxicity on humans and warm-blooded animals. The specific toxicity of this latter compound on potato beetle much exceeded those of the known phosphorus compounds. Thus, the production of this agent appears to be promising for agricultural purposes as well, since, in addition to its contact action, it also possesses a systemic effect, a fact which greatly widens the possible fields of practical application.

Experimental

Maleic hydrazide for the present experiments was prepared by the process of the U. S. Rubber Co [2] in an almost theoretical yield. The molecular weight of the produced cyclic maleic hydrazide ranged 112. Its neutralization equivalent can be determined by dissolving a sample in 0.5 *N* aqueous potassium hydroxide solution and measuring the excess alkali by titration, or by directly titrating an ethanolic solution of the sample with alkali. Both methods gave the equivalent value of 110.

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-p-chlorobenzene sulphonate

Pyridine (50 ml) was added to 5,6 g (0,50 mole) of maleic hydrazide in a 300 ml three-necked round-bottomed flask equipped with thermometer and stirrer. On starting the stirrer and applying cooling by salt and ice, 20,6 g (0,05 mole) of p-chlorobenzene sulphochloride was introduced dropwise in such a rate as to avoid the development of excess heat. When the total quantity was added, the reaction mixture was allowed to take up room temperature, and stirred for further 2 hours to complete the reaction; then cooled below 0°, and 10 ml of water was added to dissolve pyridine hydrochloride that formed during the reaction. A clear orange liquid indicates completeness of reaction, as a turbid mixture is obtained when reaction is incomplete. Without interrupting the cooling, the clear solution was adjusted, under stirring, to pH 2 with 1:1 diluted hydrochloric acid. During this operation, the temperature of the mixture was kept below 10° C. On acidifying, 6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-chlorobenzene sulphonate appeared as a white precipitate. Then the acidic reaction mixture was filtered with suction on a glass filter, the precipitate washed with water until no traces of hydrochloric acid were detectable and dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide. Yield 13 g (90%), m. p. 148°. On repeated recrystallization from waterfree ethanol the m. p. of the product of an almost imperceptible pinkish tint slightly rose (to 148,5°). Calcd. Cl 12,39. Found Cl 12,53%.

Neutralization equivalent was determined by direct titration of 0,5 g of 6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-p-chlorobenzene sulphonate in 10 ml of waterfree ethanol with 0,5 N ethanolic potassium hydroxide in the presence of phenolphthalein. As the formed potassium salt is easily soluble in ethanol, complete dissolution precedes colour appearance. Titration result: 281 (calcd. molecular weight 286).

Due to the poor solubility of the compound and of its potassium salt in water, the highest obtainable concentration of the preparation of a clear solution ranged 12,5 mg/liter. While this solution as a spray inhibited the shooting of the closed buds of lilac for four days, the same spray applied on shooting buds promoted their development. A 0,25% suspension prevented the germination of wheat and rape seeds, whereas a 1% suspension showed no insecticidal activity when tested on *Musca domestica*. The potassium salt possesses a biological action identical to that of the free sulphonate. Further data referring to the biological effects are presented in the Table (p. 6).

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-p-bromobenzene sulphonate

Starting from 0,05 g mole of maleic hydrazide and 0,05 g mole of p-bromobenzene sulphochloride in a pyridinic medium, the compound was prepared similarly to the previously described derivative of p-chlorobenzene sulphonate. p-Chloro- and p-bromobenzene sulphochloride were produced by the HUNTRESS and CARTEN method [14]. Yield 15,5 g (93%) of p-bromobenzene sulphonate, a white crystalline substance of m. p. 157—158°. On recrystallizing from ethanol the m. p. remained unchanged. Mol. wt. 331. Calcd. Br 24,14. Found Br 23,29%. Neutralization equivalent 330 (determined by titrating 0,5 g in 10 ml waterfree ethanol with 0,5 N ethanolic potassium hydroxide).

The biological activity was in every respect similar to that of the p-chlorobenzene-sulphonic derivative, showing an identical order of effectiveness.

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-p-fluorobenzene sulphonate

Prepared from 0,01 g mole of maleic hydrazide and 0,01 g mole of p-fluorobenzene sulphochloride, similarly to the preceding haloaryl sulphonic derivatives. M. p. 130°. Biological activity same as that of the preceding compounds.

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-benzene sulphonate

Prepared from 0,05 g mole of maleic hydrazide and 0,05 g mole of benzene sulphochloride by the method generally mentioned. Yield 12 g (95%) of a snow-white crystalline substance of m. p. 149°. On recrystallization from waterfree ethanol no change of m. p. was observed. Calculated molecular weight 252. Found neutralization equivalent by direct titration 250.

A 0,25% suspension prevented the germination of wheat and rape seeds, whereas a 12,5 mg/liter solution retarded the shooting of closed lilac buds by 8 days, stimulating, in turn, the development of shooting buds by 3 days. No insecticidal action of a 1% suspension observed on *Musca domestica*. Further data of the biological activity are shown in the Table (p. 6).

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-p-toluene sulphonate

Starting from the appropriate sulphochloride (commercial p-toluene sulphochloride recrystallized from chloroform petroleum ether, m. p. 68°) it was prepared by the previously described method. Yield 94% of a white crystalline substance of m. p. 162°. No rise of m. p. was observed when recrystallized from waterfree ethanol.

Calculated molecular weight 268. Found neutralization equivalent by direct titration 266. Biological action identical with that of the benzene sulphonic derivative.

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-p-acetylamino benzene sulphonate

Prepared from the corresponding sulphochloride (p-acetylamino benzene sulphochloride freshly obtained from acetanilide and recrystallized, m. p. 148°) by the generally used method. On processing the mixture, the acidified oily product only crystallized after prolonged stirring, affording a white, crystalline substance of m. p. 186° in a yield of 90%. On repeated recrystallization from waterfree ethanol, m. p. rose to 193°. Calculated molecular weight 309. Found neutralization equivalent by titration 290.

In order to prepare 6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-p-aminobenzene sulphonate by partial saponification, the solution of 5 g acetylamino benzene sulphonate in 50 ml of 1,0 N sodium hydroxide was kept for one hour at 90–95° C, the hot solution was treated with active carbon, filtered, and the filtrate acidified by a 50% acetic acid. On evaporation, maleic hydrazide crystallized from the solution.

The biological activity of the compound was similar to that of the preceding ones.

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl m-nitrobenzene sulphonate

Prepared from 0,01 g mole of maleic hydrazide and 0,01 g mole of m-nitro benzene sulphochloride similarly to the preceding derivatives. White crystalline substance of m. p. 190°. Calculated molecular weight 297. Found neutralization equivalent by direct titration 278.

Biological effects identical with that of the preceding derivatives.

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl-β-naphthalene sulphonate

Prepared from 0,01 g mole of maleic hydrazide and 0,01 g mole β-naphthalene sulphochloride by the generally used method. White crystalline substance of m. p. 183°. Calculated molecular weight 302. Found neutralization equivalent by direct titration 300. Biological activity similar to that of the previous derivatives.

6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl diethyl thiophosphate

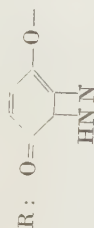
Maleic hydrazide (11,2 g; 0,1 mole) was partially dissolved, partially suspended by stirring in 100 ml of pyridine, in a three-necked, round-bottomed flask of 500 ml, equipped with a thermometer, dropping funnel and mechanical stirrer, then 18,8 g (0,1 mole) of diethoxy thiophosphoryl chloride was added dropwise during stirring and cooling by water, in a period of 15 minutes. On further stirring for an hour, the mixture was allowed to stand overnight at room temperature. On acidification, under ice cooling, by 1:1 diluted hydrochloric acid (vigorous stirring is needed to prevent the rise of temperature), white crystals of 6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl diethyl thiophosphate were obtained. Filtering, washing with water, drying over calcium chloride in a vacuum and recrystallization from 95% ethanol afforded 17,1 g (69% yield) of product of m. p. 87°.









$C_8H_{13}N_2O_4SP$ (264). Calcd. N 10,66; P 11,74; S 12,12. Found N (Dumas) 10,61; P 11,69; S 11,95%.

In order to determine neutralization equivalent, 8 ml of 0,5 N ethanolic potassium hydroxide solution was added to a solution of 0,5 g of 6-(2,3-dihydro-3-oxo)-pyridazinyl diethyl thiophosphate in 10 ml of waterfree ethanol, and the excess alkali was measured by titration with diluted hydrochloric acid in the presence of phenolphthalein as indicator (found: 270). The direct titration of the ethanolic solution of the product gave rather less reproducible values which exceeded the theoretical one.

Table

Acyl derivatives of maleic hydrazide, prepared by the authors



Formula	Mol. wt.	Neutr. equiv.	M. p.* °C.	Yield %	Concentration at which Alternaria tan. germ. in 50% mg/liter	Percentage of deterioration caused by a 0.5% spray	
						on wheat	on rape (R) on mustard (M)
R-SO ₂ -  -Cl	287	281	148,5	90	25	0	R 90
R-SO ₂ -  -Br	331	330	157-158	93	25	—	—
R-SO ₂ -  -F	270	—	130	—	—	—	—
R-SO ₂ - 	252	250	149	95	30	0	R 85
R-SO ₂ -  -CH ₃	266	265	162	94	16	0	R 80
R-SO ₂ -  -NH-CO-CH ₃	309	290	193	90	17	—	—
R-SO ₂ -  -NO ₂	297	278	190	—	—	—	—
R-SO ₂ - 	302	300	183	—	30	—	—
R-P(OC ₂ H ₅) ₂ S	264	270	87	69	11	0	M 56 Valuable insecticide
R-H * Uncorrected values	112	110	305	87	24	0	M 3

A talcum formulation containing 1% of the compound showed in 30 minutes 100% mortality with *Musca domestica* and *Dorasis fabae*. Even more conspicuous values were observed with *Leptinotarsa decemlineata* in that pulverized preparations containing 1 to 5% of the active compound exceeded the effectiveness of a 5% DDT preparation, indicating an activity over that of parathion.

The value of the compound as an insecticide is increased by the fact that it possesses a systemic effect as well. In form of subcutaneous injections its LD_{50} ranged 45 mg/kg with white mice (*Mus musculus*). The action on plant development and the fungicidal effect were of the same order as those of the previously discussed aromatic sulphonic derivatives.

SUMMARY

1. The following acyl derivatives of the cyclic hydrazide of maleic acid (2,3-dihydro-3-oxo-pyridazole-6) were prepared: p-chloro-, p-bromo and p-fluoro benzene sulphonates, benzene sulphonate, p-toluene sulphonate, m-nitrobenzene sulphonate, 2-naphthalene sulphonate, diethyl thiophosphate.

2. In contrast to maleic hydrazide, these derivatives did not show a positive test with ferric chloride, characteristic of the phenolic hydroxyl group. However, they form monobasic salts just as maleic hydrazide does. On this basis, they can be determined in an ethanolic solution by acidimetric titration.

3. Sulphonyl derivatives act as plant hormones and insecticides, similarly to maleic hydrazide. In addition, the diethoxy thiophosphoryl derivative showed a systemic insecticidal effect as well. The extreme effectiveness against potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata* Say) is an appreciable property of the latter compound.

LITERATURE

1. T. CURTIUS, H. A. FOERSTERLING: J. prakt. Chem. (2) **151**, 371 (1895).
2. D. L. SCHOENE, O. L. HOFFMANN: Science **109**, 588 (1949).
3. D. G. WHITE: Science **111**, 303 (1950).
4. D. G. WHITE: Agr. Chemicals **7** (No. 1), 40 (1952).
5. J. W. ZUKEL: Agr. Chemicals **9** (No. 8), 46 (1954).
6. J. DRUEY, K. D. MEYER, K. EICHENBERGER: Helv. Chim. Acta **37**, 121 (1951) and further 5 papers in this series.
7. E. A. STECK, E. F. BRUNDAGE, L. T. FLETCHER: J. Am. Chem. Soc. **76**, 3225 (1954).
8. W. D. HARRIS, D. L. SCHOENE: U. S. Pat. 2575954 and Brit. Pat. 672 596.
9. R. H. MIZZONI, P. E. SPOERRI: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1873 (1951).
10. F. ARNDT, L. LOEWE, L. ERGENER: Rev. Faculté Sci. Univ. Istambul **13A**, 103 (1948); C. A. **43**, 579a (1949).
11. U. S. Rubber Co.: Brit. Pat. 689 677.
12. D. STEFANIE, W. L. HOWARD, J. Org. Chem. **19**, 115 (1954).
13. R. S. CHOUDRI, N. BHATNAGER: J. Sci. Res. Benares Hindu Univ. **3**, 86 (1952).
14. E. H. HUNTRESS, F. H. CARTEN: J. Am. Chem. Soc. **62**, 511 (1940).

SULFONYL- UND PHOSPHORYLDERIVATE DES CYKLISCHEN HYDRAZIDS DER MALEINSÄURE

K. SZABÓ und E. OSWALD

(Forschungsinstitut für Pflanzenschutz, Budapest)

Eingegangen am 14. September 1955

Zusammenfassung

1. Es wurden folgende Acylderivate des cyclischen Hydrazids der Maleinsäure (2,3-Dihydro-3-oxo-pyridazol-6) dargestellt: p-Chlor- bzw. p-Brom- und p-Fluorbenzolsulfonate, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, m-Nitrobenzolsulfonat, 2-Naphthalinsulfonat und Diäthylthiophosphate.

2. Die dargestellten Derivate ergaben im Gegensatz zu Maleinsäurehydrazid keine für die phenolische Hydroxylgruppe charakteristische positive Reaktion mit Ferrichlorid.

Sie lieferten jedoch, wie Maleinsäurehydrazid, monobasische Salze. Diese Eigenschaft ermöglicht ihre Bestimmung durch direkte acidimetrische Titration in äthanolischer Lösung.

3. Die Sulfonylderivate wiesen eine, dem Maleinsäurehydrazid ähnliche Pflanzenhormon- bzw. Fungizidwirkung auf, außerdem zeigte das Diäthoxythiophosphorylderivat noch eine systemische insektizide Eigenschaft. Die erhöhte Toxizität gegen *Leptinotarsa decemlineata* Say ist eine besonders wertvolle Eigenschaft der letzteren Verbindung.

СУЛЬФОНИЛЬНЫЕ И ФОСФОРИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ГИДРАЗИДА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К. САБО и Э. ОСВАЛЬД

(Химический отдел Исследовательского института по защите растений, г. Будапешт)

Поступило 14 сентября 1955 г.

Резюме

1. Авторы получили следующие ацильные производные 2,3-дигидро-3-оксо-пиридазола-6, циклического гидразида малеиновой кислоты: п-хлор-, п-бром-, п-фторбензолсульфонат, бензолсульфонат, п-толуолсульфонат, м-нитробензолсульфонат, 2-нафталинсульфонат и диэтилтиофосфат.

2. Эти производные — в отличие от гидразида малеиновой кислоты — не обнаруживают характерную для фенольного гидроксила феррихлоридную реакцию, но образуют одноосновные соли — подобно гидразиду малеиновой кислоты. На основе этого они определяемы в спиртовом растворе ацидиметрическим титрованием.

3. Сульфонильные производные — подобно гидразиду малеиновой кислоты — обладают свойствами растительных гормонов и фунгицидным действием, при чем диэтоксифосфорильное производное отличается систематическим инсектицидным действием. Особенно ценным качеством последнего соединения является его очень сильная токсичность по отношению к картофельному жуку (*Leptinotarsa decemlineata* Say).

Károly SZABÓ 11, Gilbert Pl., Yonkers, N. Y., U. S. A.

Elek OSWALD 329, Christine Street, South Sarnia, Ontario, Canada.

BIURETREAKTION DER PROTEINE, VII.*

UNTERSUCHUNG DER HYDROLYSE VON VERSCHIEDENE MENGEN KUPFER ENTHALTENDEN GLIADIN-BIURETKOMPLEXEN

Z. KOVÁTS

(*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest*)

Eingegangen am 2. April 1956**

In früheren Publikationen dieser Mitteilungsserie haben wir — gemeinsam mit J. NYILASI — Untersuchungen beschrieben [1], bei welchen die Cu-, Ni- und Co-Biuretkomplexe der einzelnen Proteine in solchen Lösungen geprüft werden, deren Metallgehalt größer (doppelte Menge) war, als der, der einer charakteristischen [2] Ionenkonzentration entsprechen würde.

Wir stellten fest, daß die in alkalischer Lösung sonst eintretende Racemisation der Aminosäuren durch das zu den Proteinen in Biuretkomplex-Form gebundene Metall verhindert und dadurch auch die unter ähnlichen Bedingungen eintretende Hydrolyse zurückgedrängt wird.

Die Prüfung der Metallkomplexe wurde seitdem in zwei Richtungen fortgesetzt.

Die mit Kupfer in verschiedenem Maße gesättigten Biuretkomplexe wurden ihrer Racemisation gemäß von NYILASI geprüft [3]. Die andere Richtung gibt die Prüfung der Hydrolyse derselben Komplexe an [4].

In ähnlicher Weise, wie die Kupferkomplexe der Gelatine, wurden die von den letzteren — betreffs des Strukturaufbaues — grundlegend abweichenden Biuretkomplexe des Gliadins hergestellt und die charakteristischen Angaben ihrer Hydrolyse verglichen. Das zu den Untersuchungen verwendete Gliadin wurde nach der Vorschrift von OSBORNE [5] aus Weizenkleber hergestellt. Daraus wurden — auf wasserfreie Eiweißkörper berechnet — genau je 1 g Proben eingewogen, deren Kupfergehalt auf das 2,00-, 0,50-, 0,25 bzw. 0,10fache des — von SCHULHOF [6] als charakteristisch angegebenen — Wertes von 107,38 mg Kupfer/1 g Gliadin eingestellt wurde. Die Laugekonzentration der auf 100 ml ergänzten Lösung — außer der dem Kupfersulfat äquivalenten NaOH-Menge — war 1n. Die fünfte, mit 0,00 Cu bezeichnete Probe war eine 1%ige Gliadinlösung, welche kein Kupfer enthielt und auf NaOH bezogen 1n war.

Die mittels Schütteln aufgelöste Substanz wurde in einen Thermostat von 25° gestellt und daraus von der Zugabe der Lauge angerechnet in gewissen

* J. NYILASI: Biuretreaktion der Proteine, VI. Acta Chim. Hung. 10, 347 (1957).

** Vorgelegt von V. BRUCKNER am 8. November 1957.

Zeiträumen (nach 20, 50, 100, 244 und 476 Stunden) Proben von je 10 ml entnommen. Durch Prüfung der so gewonnenen Probe wurde

- a) die Entwicklungsgeschwindigkeit des α -Amino-Stickstoffes,
- b) die Identität der freigewordenen Aminosäuren, und schließlich,
- c) die Entwicklungsgeschwindigkeit des Ammoniakstickstoffes bestimmt.

Alle Angaben wurden auf den von CHIBNALL [7] angegebenen Wert, d. h. 176,6 mg Gesamtstickstoff/1 g Gliadin umgerechnet.

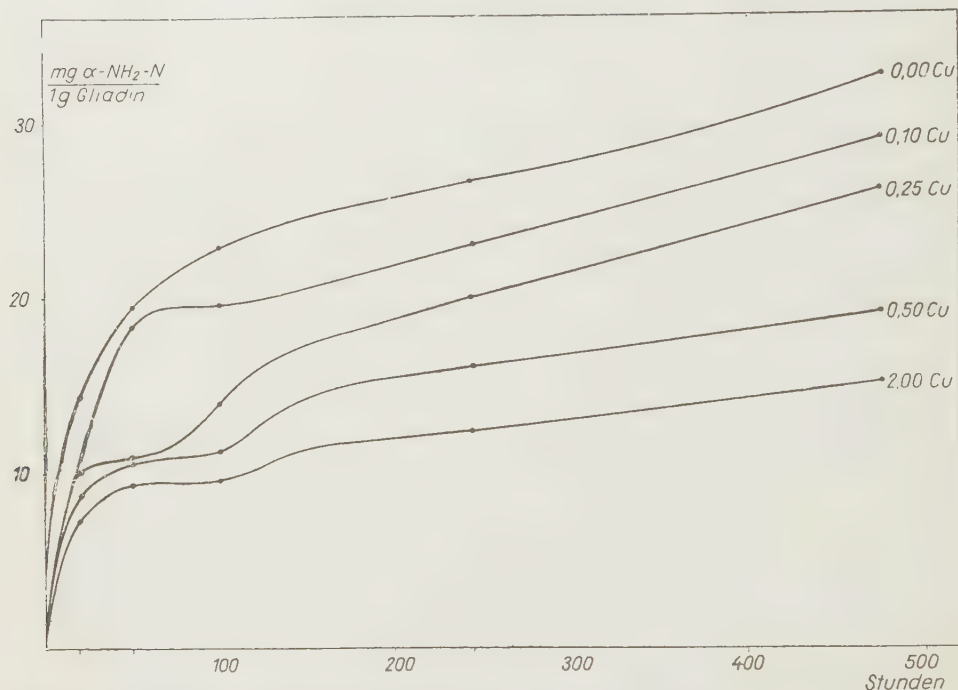


Abb. 1. Mengen (mg) des aus einer alkalischen Gliadinlösung und aus ihren, verschiedene Kupfermengen enthaltenden Biuretkomplexen, bei 25° C, in 1n natronlaugigen Medium freigewordenen α -Aminostickstoffes im Verhältnis zur Dauer der Laugenwirkung

Was die Einzelheiten der Prüfungsmethoden betrifft, sei auf die Mitteilung Nr. V [4] hingewiesen.

Der α -Aminostickstoff wurde nach Entfernung des schon freigewordenen Ammoniaks bestimmt. Die mittels der — nach KENDRICK und HANKE [8] modifizierten — manometrischen Methode (nach VAN-SLYKE) gewonnenen Meßergebnisse sind auf Abb. 1 dargestellt. Auf der Ordinate sind die α -Aminostickstoffmengen in mg-Werten, auf der Abszisse die Dauer der Laugenwirkung in Stunden angegeben. Daraus ist ersichtlich, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit des α -Aminostickstoffes durch die Erhöhung des Kupfergehaltes der Komplexe vermindert wird. Sehr interessant ist der eigenartige treppenförmige Verlauf

der Kurven, was dadurch verursacht werden kann, daß die Hydrolyse vielleicht stufenweise vor sich geht. Bei einer α -Aminostickstoffmenge von 10, bzw. 20 mg kann eine Stufe gut wahrgenommen werden, was auf eine Spaltung eines größeren Produktes in zwei gleiche Teile hinweist. Auf den Bestand solcher »Subeinheiten«, stark zusammengehöriger Konstruktionselemente, kann aus den Beobachtungen von MILLS [9] gefolgert werden, der auf Grund des anomalen elektrophoretischen Benehmens des Gliadins die Existenz von reversiblen Dissoziationsvorgängen voraussetzte.

Die die alkalische Hydrolyse des Gliadins verzögernde Wirkung des Kupfers, das sich in die Komplexform stufenweise einbaut, kann mit dem ähnlichen Vorgang der Gelatine und mit den Angaben, die von dem bei Metallüberschuß hergestellten Biuretkomplex des Edestins zur Verfügung stehen, verglichen werden. In Tabelle I sind einige zu gegebenen Zeitpunkten gehörende und nach VAN-SLYKE bestimmte α -Aminostickstoffwerte zusammengestellt, ausgedrückt in Prozenten des nach CHIBNALL [7] berechneten maximalen α -Aminostickstoffes von 1 g Eiweißkörper. Die auf die Gelatine bezüglichen Angaben enthalten — mit Rücksicht auf den Mechanismus der Reaktion [10] — auch die

Tabelle I

Der Aminostickstoffgehalt der Biuretkomplexe von Gliadin, Edestin und Gelatine — ausgedrückt in Prozenten des α -Aminostickstoffgehaltes der einzelnen Eiweißkörper — im Verhältnis der Zeitdauer der Laugenwirkung

Gliadin (104,53 mg N)					Edestin (109,21 mg N)				Gelatine (118,36 mg N)			
Laugenwirkung in Stunden												
Cu	25	50	100	200	25	50	100	200	25	50	100	200
0,00	13,6	17,4	21,8	25,3	8,9	14,3	19,1	28,5	33,1	47,5	61,0	69,7
0,10	10,1	18,8	18,8	22,0					28,8	35,0	48,6	62,0
0,25	9,6	10,3	13,4	19,1					25,6	31,0	42,0	52,1
0,50	8,5	10,1	10,6	15,2					15,8	19,8	26,6	39,0
2,00	6,7	9,2	9,2	12,0	5,6	6,8	7,5	9,4	7,6	10,6	15,1	21,6
Schutzwirkung :												
	50,8	48,3	58,4	53,0	37,0	52,4	60,6	67,2	77,0	77,6	75,3	68,8

infolge der Desamination des Glykokolls abgespaltene Ammoniakstickstoffmenge. Die unter der mit 2,00 Cu bezeichneten Zeile befindlichen Zahlen zeigen das Maß der unter diesen Umständen beobachteten Schutzwirkung. Diese Meßzahl wurde in solcher Weise bestimmt, daß die in kupferfreiem Medium während gleicher Zeit freigewordene α -Aminostickstoffmenge als 100% gilt. Die bei 2,00 Cu gemessene α -Aminostickstoffmenge wird nun in Prozenten von 0,00 Cu ausgedrückt. Je mehr diese unter 100 liegt, um so mehr vermindert das

Tabelle II
Die sich von Glutidin bzw. von seinen Biuretkomplexen abspaltenden freien Aminosäuren

Aminosäure	2,00 Cu					0,50 Cu					0,25 Cu					0,10 Cu					0,00 Cu				
	20	50	100	244	476	20	50	100	244	476	20	50	100	244	476	20	50	100	244	476	20	50	100	244	476
Stunden																									
Serin																									
Alanin						(+)	(+)				(+)	(+)													
Leucin						(+)	(+)				(+)	(+)													
Prolin						+	(+)				(+)	+													
Phenylalanin																									
Peptid 1 (gelb)						+	+				+	+													
" 2						+	+				+	+													
" 3						(+)	(+)				(+)	+													

(+) noch nachweisbar, + schwache Reaktion, ++ starke Reaktion.

Kupfer die sonst freiwerdende α -Aminostickstoffmenge und diese Zahl gilt als das Maß der Schutzwirkung.

Beim Vergleich fällt die schnelle Hydrolyse der Gelatine und die trotz der Desamination große Schutzwirkung auf. Die Hydrolyse des Gliadins bzw. Edestins geht langsamer vor sich, dagegen aber übt auch das Kupfer eine kleinere Schutzwirkung aus.

Um die Spaltung der Peptidbindungen zu untersuchen, wurde neben der langdauernden gasometrischen Methode auch die Formol-Titration nach SÖRENSEN [11] bei denselben Gliadinkomplexen verwendet. Die nach der SÖRENSEN-Methode berechneten α -Aminostickstoffwerte waren etwa fünfmal größer, als die Werte nach VAN-SLYKE. Der Unterschied zwischen den Werten nach SÖRENSEN bzw. VAN-SLYKE kommt neuerdings immer öfter vor. In der sowjetischen Literatur wird dieses Problem von RESNITSCHENKO [12, 13] eben im Zusammenhang mit dem Gliadin behandelt. Der Autor stellt fest, daß gleiche Ergebnisse bei Verwendung beider Arbeitsweise prinzipiell nicht zu erwarten sind und befürwortet die gasometrische Methode.

Die Resultate der papierchromatographischen Bestimmungen der freigewordenen Aminosäuren sind in Tabelle II zusammengestellt.

Auch hier kann die mit der Zunahme der Kupfermenge sich erhöhende Schutzwirkung weiterhin eine gewisse Veränderung des Verlaufes der Hydrolyse beobachtet werden. So tritt z. B. nach 244 Stunden in der 0,50 Cu-Lösung das Leucin am stärksten hervor. An einer anderen Stelle aber erscheint das Serin und Alanin zuerst.

Neben den freien Aminosäuren können auch Peptide von minderer Gliedzahl unter den Produkten der alkalischen Hydrolyse der Komplexe vorkommen. In der Regel war die Anwesenheit von zwei Peptiden ganz gewiß nachzuweisen. Von diesen gibt eines eine gelbe Ninhydrinreaktion, die nach der Meinung von HEYNS und ANDERS [14] durch den Prolinegehalt des Peptids hervorgerufen wird. Mit Rücksicht darauf, daß OSBORNE und CLAPP [15] Prolyl-Phenylalanin aus dem Hydrolysat des Gliadins isolierten, kann man im Falle des auf den Chromatogrammen am häufigsten vorkommenden gelben Peptids annehmen, daß dieses mit dem erwähnten Prolyl-Phenylalanin wahrscheinlich identisch ist. Die Entwicklungsgeschwindigkeit des Ammoniakstickstoffes bietet auch einen charakteristischen Kennwert für die Eiweißhydrolyse. Diese, unter den beschriebenen Versuchsumständen, mit den verschiedenen Kupfermengen enthaltenden Gliadinkomplexen gewonnenen Werte sind in Abb. 2 dargestellt. Auf der Ordinate sind die Ammoniakstickstoffmengen in mg-Werten, auf der Abszisse die Dauer der Laugeneinwirkung in Stunden angegeben.

In Tabelle III sind die Daten des Gliadins mit denen des Edestins und der Gelatine verglichen.

Die angegebenen Daten zeigen, daß das Ammoniak aus dem Gliadin in einem kupferfreien alkalischen Medium am schnellsten entsteht. Die Geschwindig-

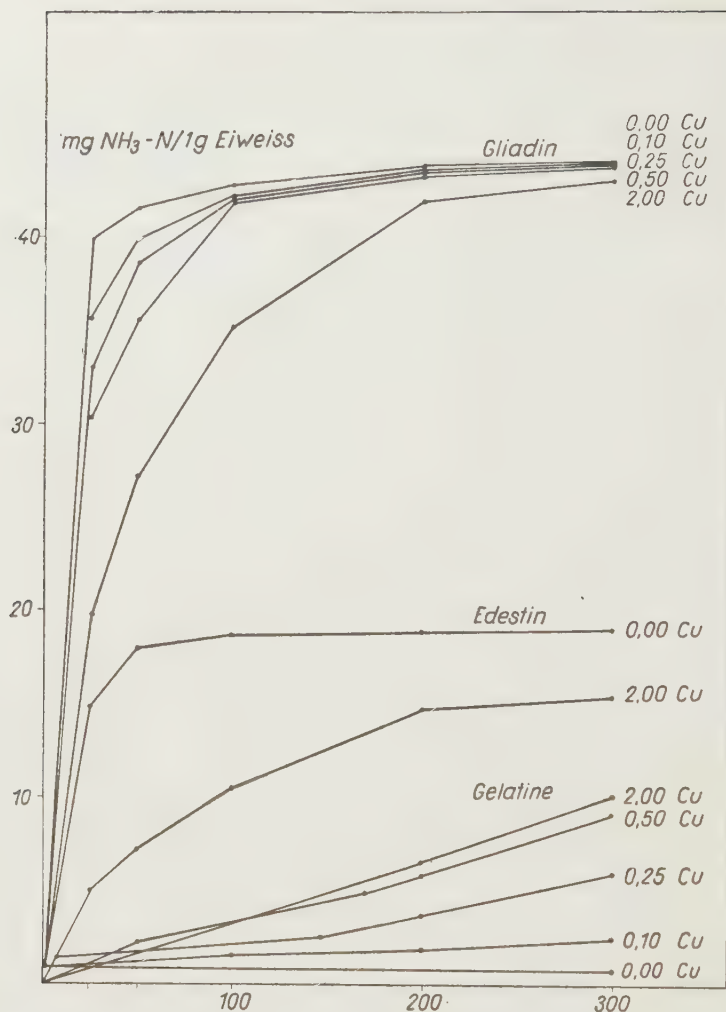


Abb. 2. Mengen (mg) des aus alkalischen Eiweißlösungen und aus den, verschiedene Kupfermengen enthaltenden Eiweiß-Biuretkomplexen, bei 25° C, in ln natronlaugigen Medium freigesetzten Ammoniakstickstoffes im Verhältnis zur Dauer der Laugenwirkung

keit dieses Vorganges wird durch die progressive Erhöhung der Kupfermenge in immer gesteigertem Maße vermindert.

Alle Kurven werden nach einem steilen Anfangsteil — zwischen 100—200 Stunden — sehr flach und ihre Werte könnten mit dem des Säureamidstickstoffes praktisch gleich angenommen werden.

Im Falle der Gelatine hat der Vorgang einen anderen Charakter. — Die kleinste Ammoniakmenge entsteht aus einer kupferfreien Lösung und nach etwa 100 Stunden kann man zweifellos feststellen, daß die Geschwindigkeit der Ammoniakabspaltung durch die Erhöhung der Kupfermenge — zwischen den

Tabelle III

Veränderung des aus den Gliadin-, Edestin- und Gelatine-Biuretkomplexen freigewordenen Ammoniaks in mg/l g Eiweißstoff als Funktion der Kupfermenge

Gliadin (44,85 mg Säureamid N)					Edestin (17,69 mg Säureamid N)					Gelatine (0,96 mg Säureamid N)			
Laugenwirkung in Stunden													
Cu	25	50	100	200	25	50	100	200	25	50	100	200	
0,00	38,9	41,6	42,8	43,8	14,9	18,0	18,7	18,9	0,96	0,96	0,96	0,96	
0,10	35,7	39,9	42,2	43,6					1,1	1,3	1,7	1,9	
0,25	33,0	38,6	42,2	43,4					1,6	1,8	2,1	3,8	
0,50	30,3	35,6	42,0	43,4					1,1	2,2	3,2	5,9	
2,00	19,8	27,2	35,2	41,9	5,0	7,2	10,5	14,8	0,96	1,7	3,3	6,6	
Schutzwirkung:													
	49,1	34,7	17,8	4,5	65,8	57,7	43,9	21,9	—	—	—	—	

geprüften Grenzwerten — gesteigert wird. Es konnte auch bestätigt werden, daß die Hauptmenge des Ammoniakstickstoffes — außer dem Säureamidstickstoff — durch die oxydative Desamination des Glykokolls gebildet wird [1]. Die Geschwindigkeit dieser, bei der Prüfung der Gelatine untersuchten Reaktion hängt in großem Maße von der Luftmenge ab, die mit der Lösung in Berührung kommt [4].

Es wurde auch der Zusammenhang zwischen der Menge des freigewordenen Ammoniakstickstoffes und der Versorgung der Lösung mit Sauerstoff untersucht. In Tabelle IV sind die aus 2,00 Cu, d. h. aus einem Kupferüberschuß enthaltenden System freigewordenen Ammoniakstickstoffmengen in mg der Funktion der Einwirkungsdauer der Lauge dargestellt, und zwar:

1. in einer sauerstoff-freien Stickstoffatmosphäre ;
2. in einer mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Flasche (Durchschnitt etwa 30 cm²) an der Luft ;
3. nach Durchsaugen einer Luftmenge von etwa 20 Lit./St.

Tabelle IV

Vergleich zwischen den mg-Werten der aus den Gliadin- und Gelatine-Biuretkomplexen freigewordenen Stickstoffmengen bei verschiedener Versorgung der Lösungen an Sauerstoff

	Ammoniak-N ₂ in mg/l g Eiweiß — 2,00 Cu							
	25 St.		50 St.		100 St.		200 St.	
	Gliadin	Gelatine	Gliadin	Gelatine	Gliadin	Gelatine	Gliadin	Gelatine
in N ₂ Atmo- sphäre	20,0	0,4	29,0	0,8	36,5	1,5	42,4	1,7
in der Luft	19,8	1,2	27,2	2,0	35,9	4,0	41,8	7,2
mit Luft durchsaugung	20,6	3,5	28,5	6,0	35,5	11,5	42,2	19,0

Diese Daten bestätigen, daß die Geschwindigkeit der Ammoniakstickstoffentwicklung im Falle des Gliadins von der Versorgung der Lösung mit Sauerstoff unabhängig ist. Der charakteristische Unterschied zwischen der Zersetzung des Gliadins bzw. der Gelatine wird mit folgender Vorstellung erklärt. Das Gliadin enthält viel Säureamid (44,9 mg $N_2/1$ g), demgegenüber nach einigen Autoren [16] gar kein Glykokoll, nach anderen Autoren [17] dagegen — letzteres nur in kleiner Menge (0,84 mg $N_2/1$ g). Die Gelatine aber enthält sehr wenig Säureamid (0,96 mg $N_2/1$ g), demgegenüber viel Glykokoll (49,5 mg $N_2/1$ g). Im Falle des Gliadins wird deshalb der Charakter des Vorganges durch die auf die Zersetzung der Säureamide ausgeübte Wirkung des Kupfers gekennzeichnet, bei der Gelatine ist die oxydative Desamination des großen Glykokollgehaltes maßgebend.

Die auf die Säureamide ausgeübte Schutzwirkung des Kupfers kann bei den Gelatinekomplexen zu Beginn der Hydrolyse ebenso beobachtet werden, wie im Falle des Gliadins. Später aber wird die Desamination des Glykokolls vorherrschend, die in solchem Maße bei dem Gliadin gar nicht eintreffen kann.

Mit dieser Voraussetzung stehen auch die auf die Desamidation der Edestin-Biuretkomplexe bezüglichen Messungen in Einklang [1], deren Resultate bestätigen, daß das Freiwerden des Säureamidstickstoffs durch die Anwesenheit des Kupfers verzögert wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die bei 25 °C verlaufende Hydrolyse der verschiedenen Kupfermengen enthaltenden Biuretkomplexe des Gliadins in solchen Lösungen untersucht, deren Gehalt an Eiweiß 1%ig und an NaOH 1n war. Es wurden

- a) die Entwicklungsgeschwindigkeit des α -Aminostickstoffes,
- b) die freigewordenen Aminosäuren, und
- c) die Entwicklungsgeschwindigkeit des Ammoniakstickstoffes bestimmt.

ad a.) Die mit der Methode nach VAN-SLYKE gewonnenen Angaben weisen — außer der Schutzwirkung des Kupfers — auf den graduellen Ablauf der Hydrolyse der Peptidbindungen hin.

ad b.) Durch die papierchromatographische Bestimmung der freien Aminosäuren wird die Vorstellung bestätigt, daß der Einbau des Kupfers die Geschwindigkeit der Hydrolyse verzögert und auch ihr Ablauf dadurch in gewissem Maße verändert. Eines von den im Hydrolysat befindlichen charakteristischen Peptiden ist wahrscheinlich das Prolyl-phenylalanin.

ad c.) Die Menge des aus dem Gliadin und seinen Biuretkomplexen freigewordenen Ammoniakstickstoffes überschreitet — während der Versuchsdauer — die Menge des Säureamidstickstoffes nicht. Die Geschwindigkeit der Desamidation wird durch die Erhöhung der Kupfermenge vermindert. Die Geschwindigkeit der Desamidation ist von der Versorgung der Lösung mit Sauerstoff unabhängig.

LITERATUR

1. J. NYILASI, Z. KOVÁTS: Magyar Kémiai Foly. **59**, 33 (1953); **59**, 129 (1953); **59**, 300 (1953), Acta Chim. Hung. **2**, 451 (1952); **3**, 273 (1953); **4**, 11 (1954).
2. H. JESSERER, F. LIEBEN: Biochem. Z. **292**, 403 (1937); **297**, 369 (1938); **287**, 84 (1937), H. JESSERER: Biochem. Z. **287**, 71 (1937).
3. J. NYILASI: Magyar Kémiai Foly. **60**, 296 (1954); **62**, 46 (1956); Acta Chim. Hung. **6**, 275 (1955).
4. Z. KOVÁTS: Magyar Kémiai Foly. **61**, 206 (1955); Acta Chim. Hung. **7**, 411 (1955).

5. TH. B. OSBORNE, E. ABDERHALDEN: *Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden* II. 1. 320 (1909).
6. L. SCHULHOF: *Dissertation*, Budapest, 1930.
7. A. C. CHIBNALL: *Proc. Roy. Soc.* **131**, 136 (1942).
8. B. KENDRICK, E. HANKE: *J. biol. Chem.* **117**, 161 (1937).
9. G. L. MILLS: *Biochim. Biophys. Acta* **14**, 274 (1954).
10. J. NYILASI, G. É. VARGHA: *Acta Chim. Hung.* **14**, 113 (1958).
11. S. SÖRENSEN: *Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg* **7**, 1 (1907).
12. M. S. RESNITSCHENKO: *БЮХИМИЯ (Biochemie)* **16**, 579 (1951).
13. N. I. GAVRILOV, P. G. IOANISIANI: *Ж. общ. хим. (Z. Allg. Chem.)* **25**, 1802 (1955).
14. K. HEYNS, C. ANDERS: *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **287**, 8 (1951).
15. TH. B. OSBORNE: *Am. J. Physiol.* **13**, 35 (1905).
16. TH. B. OSBORNE: *Am. J. Physiol.* **13**, 35 (1905).
17. D. B. JONES, R. WILSON: *Cereal Chem.* **5**, 473 (1928).
17. A. C. CHIBNALL: *Procter Memorial Lecture*, 1946.

THE BIURET TEST OF PROTEINS, VII

Investigation of the hydrolysis of gliadin-biuret complexes containing various quantities of copper

Z. KOVÁTS

(Institute of General and Inorganic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received April 2, 1956

S u m m a r y

On investigating the hydrolysis of biuret complexes of gliadin containing various quantities of copper in a medium of 1.0 *N* sodium hydroxide at 25° C in 1% solutions (referred to protein) the following values were determined:

- a) the rate of liberation of α -amino-nitrogen,
- b) the amount of aminoacids liberated, and
- c) the rate of liberation of ammonia-nitrogen.

Data for a) obtained by the VAN SLYKE method indicate, in addition to the protecting effect of copper, that the hydrolysis of peptide bonds takes place in several steps.

As for b), the determinations by paper chromatography confirm the general observation that the introduction of copper reduces the rate of hydrolysis and, to a certain extent, alters its progress as well. One of the peptides of a characteristic nature, which occurs among the products of hydrolysis is probably prolyl phenylalanine.

As regards c), the amount of ammonia-nitrogen liberated from gliadin and from the biuret complexes of gliadin did not exceed, during the experimental periods, that of acid amide-nitrogen. By raising the quantity of copper the rate of deamidation was reduced. The rate of deamidation proved to be independent of the oxygen supply of the solution.

О БИУРЕТОВОЙ РЕАКЦИИ БЕЛКОВ, VII.

Изучение гидролиза биуретовых комплексов глиадина, содержащих различное количество меди

З. КОВАЧ

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 2 апреля 1956 г.

Р е з ю м е

Автор изучал происходящий при 25° C в 1 н. растворе NaOH гидролиз биуретовых комплексов глиадина, содержащих различное количество меди. Он определил:

- a) скорость освобождения α аминного азота,
- б) освобождающиеся аминокислоты и
- в) скорость освобождения азота аммиака.

а) Данные, полученные методом Ван-Слайка, кроме защитного действия меди указывают на ступенчатое прохождение гидролиза пептидных связей.

б) Определение методом хроматографии на бумаге свободных аминокислот подтверждает общеизвестную картину, согласно которой включение меди снижает скорость гидролиза и в известной степени изменяет и ход гидролиза. Одним из встречающихся между продуктами гидролиза характерных пептидов является, по всей вероятности, пролил-фенилаланин.

в) Азот аммиака, освобождающийся из глиадина и его биуретовых комплексов, в пределах экспериментального времени не превышает количества азота амидов кислот. Повышение количества меди снижает скорость дезамидирования. Скорость дезамидирования независима от снабжения кислородом.

Zoltán Kováts Budapest, VIII. Múzeum körút 6

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF ANTIHISTAMINES, I.

PREPARATION OF SUBSTITUTED ACID AMIDES AND THEIR REDUCTION BY LITHIUM ALUMINIUM HYDRIDE

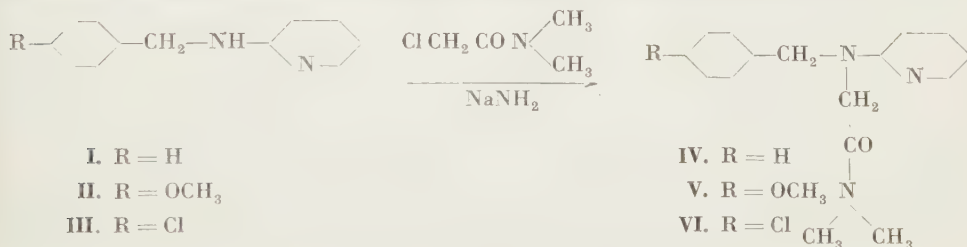
M. KRAUT, L. TOLDY, E. KASZTREINER, O. FUCHS and L. VARGHA

(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

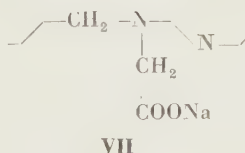
Received May 27, 1956

The present investigations were undertaken to prepare some compounds of an acid amide type with structures related to antihistamines, and to examine their antihistamine action.

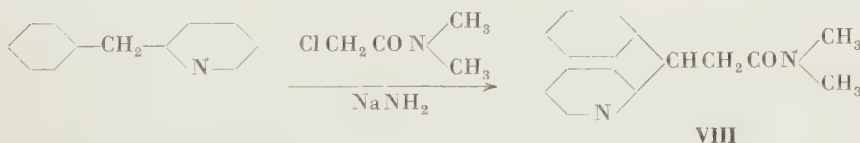
One of the starting materials was 2-benzylaminopyridine (**I**) and, respectively, substituted 2-benzylaminopyridines (**II**, **III**), which, on condensation in a toluene medium by chloroacetic dimethylamide with the use of sodium amide, afforded N-(p-R-benzyl)-N-(2-pyridyl)-glycine dimethylamides (**IV**, **V**, **VI**).



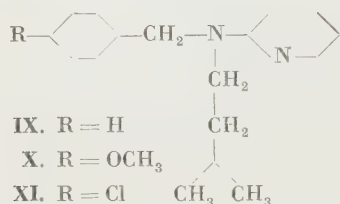
This condensation yields the expected amides only at low temperatures (at about 30–35° C) whilst at higher temperatures (over 80°) the sodium salt of N-substituted glycines, *e.g.* the sodium salt of N-benzyl-N-(2-pyridyl)-glycine (**VII**) forms.



β -Phenyl- β -(2-pyridyl)-propionic dimethylamide (**VIII**) was prepared in an essentially similar manner from 2-benzylpyridine.



Reduction of acid amides **IV**, **V**, **VI**, **VIII** carried out by the known methods [1, 2, 3] with lithium aluminium hydride yielded the corresponding tertiary amines, the chlorohydrates of which are well known as antihistamine agents. In this way, a new synthesis of these compounds is presented, obtaining N-benzyl-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (**IX**) from **IV**, N-(p-methoxybenzyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine(**X**) from **V**, N-(p-chlorobenzyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine(**XI**) from **VI**, and 1-phenyl-1-(2'-pyridyl)-3-dimethylaminopropane(**XII**) from **VIII**.

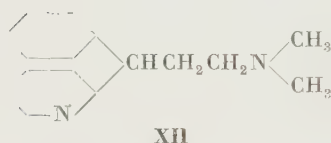


IX. HCl = Pyribenzamine

X. HCl = Neoantergan

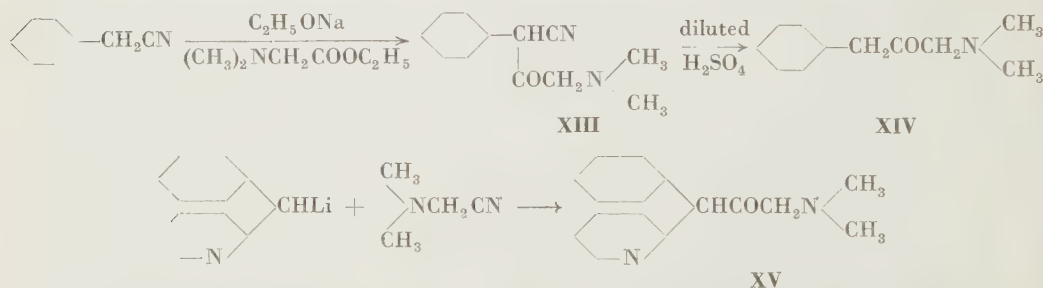
XI. HCl = Synopen

XII. HCl = Trimeton



The amides **IV**, **V**, **VI**, **VIII** showed an antihistamine action 100–200-times weaker than the corresponding amines **IX**, **X**, **XI**, **XII**.^{*} In connection with amides of other types, VILLANI and co-workers [4] also reported a similarly insignificant antihistamine effect.

The synthesis of **XII** was attempted by the following scheme as well:



In this way we succeeded in synthesizing 1-phenyl-3-dimethylamino-acetone (**XIV**), applying the known synthesis of 1-phenylacetone based on the CLAISEN condensation of benzyl cyanide and ethylacetate [5]. The suitability of this reaction was thus also extended to processing dimethylamino acetic ethylate.

^{*} Pharmacological tests were carried out by Dr. L. GYERMEK in this Institute.

Unfortunately, attempts to condensate **XIV** with 2-bromopyridine into 1-phenyl-1-(2'-pyridyl)-3-dimethylamino-acetone(**XV**) failed. **XIII** was not capable of a condensation of this type, either. Finally, **XV** was prepared by reacting 2-benzylpyridine lithium with dimethylamino-acetonitrile. The produced **XV** can readily be characterized by its oxalate, whilst it did not react with either semicarbazide or phenylhydrazine. Attempts to reduce **XV** into **XII** by the CLEMMENSEN or the WOLF—KISHNER method proved unsuccessful.

Experimental*

N-benzyl-N-(2-pyridyl)-glycine dimethylamide (**IV**)

The solution of 73,6 g (0,4 mole) of 2-benzylaminopyridine [6] (**I**) in 1080 ml dry toluene was added dropwise during a period of 2 hours, to a suspension of 77% pulverized sodium amide (43,2 g; 0,85 mole) in 136 ml of dry toluene, under stirring, in a 2 liters round-bottomed flask equipped with thermometer and dropping funnel. The temperature of the reaction mixture during treatment increased to 30–32°, then it was raised to 35° in 10 minutes and the mixture kept at this temperature for 30 minutes. Subsequently, it was cooled to 20°, 97,2 g (0,8 mole) of chloroacetic dimethylamide dropwise added in 4 hours under stirring, and the mixture was kept for an hour at 35°, allowed then to stand overnight at room temperature, the precipitated jelly filtered by suction, washed with benzene, the combined filtrates evaporated in vacuum on a 50° water bath, the oily residue rubbed with 60 ml dry ethanol, the obtained crystalline pulp allowed to stand overnight in an ice box, filtered by suction and washed with 3×6 ml of ice-cold dry ethanol. On recrystallizing 41,6 g of crude **IV** from 62 ml of dry ethanol, yield 23,8 g (22,2%), m. p. 99–101°.

$C_{16}H_{19}ON_3$ (269). Calcd. N 15,6. Found N 15,85%.

N-benzyl-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (**IX**)

On refluxing 9,6 g (0,0357 mole) of **IV** with a solution of 5 g (0,104 mole) of lithium aluminium hydride in 200 ml of dry ether for 24 hours, excess lithium aluminium hydride was decomposed by 40 ml of ethylacetate, filtered, ether removed, the residue distilled to afford under 1,7 mm at 185–195° 4,55 g (yield 50%) of **IX**. M. p. of the chlorohydrate 187–188°. On admixture of pyribenzamine prepared by the conventional method [7], no depression of m. p. was observed and the product in every respect was identical to it.

$C_{16}H_{22}N_3Cl$ (291,5). Calcd. N 14,4. Found N 14,65%.

N-(p-methoxybenzyl)-N-(2-pyridyl)-glycine dimethylamide (**V**)

The solution of 18,19 g (0,085 mole) of 2-p-methoxy-benzylaminopyridine [6] (**I**) in 420 ml of dry toluene was heated to 80° and dropwise added, under stirring, in 10 minutes to the suspension of 9,33 g (0,185 mole) of 77% sodium amide in 30 ml of dry toluene, then the mixture cooled to 20°, and in 15 minutes 20,7 g (0,17 mole) of chloroacetic dimethylamide dropwise added, the temperature was raised in 15 minutes to 35° and, stirred for an hour at this temperature, cooled to 20°, the precipitate sedimented by centrifugation, the sediment then washed with benzene. On evaporating the combined toluene-benzene solutions in vacuum at 40–50°, rubbing the partially crystalline residue (30 g) with 11 ml of ice-cold dry ethanol, filtering by suction and washing with a little ice-cold dry ethanol, 11 g of crude **V**, m. p. 100–110°, was obtained. Recrystallization from 17 ml of dry ethanol afforded 10,1 g of product of m. p. 110–116°, which was dissolved in 70 ml hot acetone, cooled to 20° and, filtered by suction after 30 minutes. Yield 3,16 g (12,4%), m. p. 119–120°. On admixture with **II**, m. p. 100–105°.

$C_{17}H_{21}O_2N_3$ (299). Calcd. C 68,2; H 7,02. Found C 68,9; H 7,03%.

* All melting points are uncorrected.

N-(p-methoxybenzyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (X)

The mixture of 4,2 g (0,0875 mole) of lithium aluminium hydride in 208 ml of dry ether and 9 g (0,0301 mole) of **V** was refluxed for 20 hours, unreacted lithium aluminium hydride decomposed by ethylacetate and removed by filtration. On fractionating the filtrate, **X** distilled at 185–190° under 2 mm. Yield 4,3 (50%). M. p. of the picrate: 165–167° (decomposition). On admixture of picrate of **X** prepared by the known method [7] no depression of m. p. was observed. The chlorohydrate of **X** produced by the present method showed pharmacological effects completely identical with those of authentic Neoantergan.

N-(p-chlorobenzyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-glycine dimethylamide (VI)

The solution of 7,45 g (0,034 mole) of 2-(p-chlorobenzyl)-aminopyridine [8] in 160 ml of dry toluene was dropwise added, under stirring, to the suspension of 3,73 g (0,093 mole) of 77% sodium amide in 11 ml of dry toluene, the mixture was stirred for 20 minutes at 75°, cooled to 30°, then 8,25 g (0,068 mole) of chloroacetic dimethylamide dropwise added during 45 minutes and further stirred for 70 minutes at 35°. After allowing it to stand at room temperature overnight the precipitated sodium chloride was filtered by suction, the filtrate evaporated at 50° in vacuum, the partially crystalline residue rubbed with 4,2 ml of ice-cold dry ethanol, undissolved crude **VI** filtered by suction, washed with 4 × 6 ml of ice-cold dry ethanol: ether (1:1) and 5 ml of 0° dry ether. The product (3,3 g of **VI**) was dissolved in 17,5 ml of hot dry ethanol, cooled to 20°, instantaneously filtered by suction, washed with 5 ml of 20° dry ethanol. Yield 2,6 g (25,2%), m. p. 158°.

$C_{16}H_{18}ON_3Cl$ (303,5). Calcd. Cl 11,7; N 13,85. Found Cl 11,8; N 14,3%.

N-(p-chlorobenzyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (XI)

Lithium aluminium hydride (0,18 g; 0,00375 mole) was refluxed for an hour with 135 ml of ether dried over lithium aluminium hydride, then, under cooling with ice, 0,86 g (0,00284 mole) of **VI** was added and boiled further for 5 hours. After standing overnight, excess lithium aluminium hydride was decomposed by addition of 3 ml of ethylacetate, after filtration the solvent evaporated from the filtrate, and the residue fractionated. The fraction distilling at 150–160° under 0,2 mm, yielded under 0,2 mm at 154–155° 0,574 g (70%) of **XI**. The chlorohydrate had m. p. 172–174°, and, on admixture with Synopen [9] (**XI**) prepared by another method, no depression of m. p. was observed.

N-benzyl-N-(2-pyridyl)-glycine-Na (VII)

2-Benzylaminopyridine (37,67 g; 0,206 mole) was added during stirring, in 15 minutes, to the suspension of 13,8 g (0,27 mole) of 77% sodium amide in 65 ml of dry toluene at 60°. Under further stirring, the temperature was gradually raised in an hour to 95°, then, after half an hour to 100°. The evolution of ammonia was terminated after two hours stirring at 100°, indicating the completion of the formation of 2-benzylaminopyridine-Na. On cooling the obtained dark red solution to 70°, 35 g (0,288 mole) of chloroacetic dimethylamide was dropwise added under stirring, at which the mixture turned brown and sodium chloride precipitated. After stirring for further 5 hours at 100–105°, 60 ml of water was dropwise added to the mixture cooled to room temperature, and, after filtering by suction the unreacted 2-benzylaminopyridine (1 g), the toluene phase separated, shaken with 4 × 100 ml of 1 N 3 × 20 ml of 5 N hydrochloric acid. The combined acid extracts were treated with ether to remove oily drops, then adjusted at a temperature between 0 and +5° C to pH 7 with 5 N sodium hydroxide (about 52 ml). Treating the partially crystalline product with 200 ml of ether, 20 g of unchanged 2-benzylaminopyridine were extracted, whilst the portion insoluble in ether (1,35 g) was removed with 40 ml of chloroform. After addition, under ice cooling, of 5 g of solid sodium hydroxide to the aqueous phase, the precipitated dark tar-like oil was taken up with 50 ml of chloroform, further 15 g of solid sodium hydroxide added and the precipitated crystals separated by suction. Yield 15,5 g. On recrystallization from 130 ml of ethanol: 7 g of **VII**, m. p. 296°.

$C_{14}H_{15}O_2N_2Na$ (264). Calcd. N 10,6; Na 8,7. Found N 11,1; Na 9,0%.

β-Phenyl-β-(2-pyridyl)-propionic dimethylamide (VIII)

Sodium amide was prepared from 6,2 g (0,27 atom) of sodium in 350 ml of waterfree liquid ammonia, by the conventional method, cooling stopped, and the boiling liquid treated dropwise with 41 g (0,242 mole) of 2-benzylpyridine [10]. After stirring for half an hour, the

solution of 36,45 g (0,3 mole) of chloroacetic dimethylamide in 200 ml of dry ether was added dropwise to the reddish solution in 1 hour, when the liquid turned brown and a precipitate formed. Subsequent to stirring for another hour, it was allowed to stand overnight, 200 ml of water was added, the ethereal phase separated and the aqueous phase extracted with 3×100 ml of ether. On drying the combined ethereal solutions over ignited potassium carbonate and fractionation under 0,5 mm at $180-183^\circ$, 26,3 g of **VIII** distilled as a light yellowish oil, solidifying to a crystalline mass when cooled with salt and ice. Yield 43%. On recrystallization from a 1:1 mixture of ether and petroleum ether m. p. $95-96^\circ$.

$C_{16}H_{18}ON_2$ (254). Calcd. N 11,2. Found N 11,0%.

1-Phenyl-1-(2'-pyridyl)-3-dimethylaminopropane (**XII**)

The solution of 9,07 g (0,358 mole) of **VIII** in 100 ml of dry ether was added dropwise in an hour, under stirring, to the suspension of 5 g (0,147 mole) of lithium aluminium hydride in 150 ml of dry ether. The reaction mixture spontaneously warmed up to boiling. Further, it was kept boiling for 20 hours. On cooling with ice-water, 100 ml of 25% potassium hydroxide solution was added dropwise in 90 minutes, the voluminous precipitate which formed was filtered by suction, was repeatedly washed with ether, the aqueous phase separated and washed with 3×25 ml of ether, the combined ethereal solutions dried over ignited potassium carbonate, ether was removed and the residue fractionated. Under 3-4 mm at $142-145^\circ$ 5,5 g of **XII** of slightly yellowish colour distilled. Yield 63,5%.

$C_{16}H_{20}N_2$ (240). Calcd. N 11,66. Found N 11,7%.

Its oxalate showed m. p. $151-152^\circ$.

$C_{18}H_{22}O_4N_2$ (330). Calcd. oxalic acid 26,9. Found oxalic acid 27,1%.

The product proved to be identical in every respect to **XII** prepared by the known method [11].

α -Phenyl- β -keto- γ -dimethylamino butyric nitrile (**XIII**)

The mixture of 45 g (0,385 mole) of benzyl cyanide and 50 g (0,385 mole) of dimethylamino acetic ethylate was added dropwise in a few minutes to the hot solution of 8,85 g (0,385 atom) of sodium in 110 ml of dry ethanol, the reaction mixture was refluxed for 3 hours, most of the ethanol removed by distillation in vacuum, the residue poured into 400 ml of ice-water, the solution extracted with $100+50$ ml of ether, the filtered aqueous phase acidified, under cooling by ice-water, with 40 ml of glacial acetic acid, the appearing light yellow precipitate filtered by suction, washed consecutively with water, ethanol and ether to yield 56 g (72%) of **XIII**. On recrystallization from ethanol, the substance began shrinking from 230° on, decomposing at $237-238^\circ$.

$C_{12}H_{14}ON_2$ (202). Calcd. N 13,85. Found N 13,48%.

1-Phenyl-3-dimethylamino-propane-one-2 (**XVI**)

The mixture of 50 g (0,248 mole) of **XIII** 28 ml of concentrated sulphuric acid and 50 ml of water was heated for 135 minutes at $120-127^\circ$, when 5,5 liters of carbon dioxide evaporated. Subsequently, 90 ml of 50% potassium hydroxide solution was added under cooling, the precipitated salt filtered by suction was carefully washed with ether, the separated aqueous phase repeatedly washed with ether and the combined ethereal solutions dried over waterfree potassium carbonate. On fractionation, 33,15 g (yield 75,5%) of colourless oil distilled under 3 mm, at $91-95^\circ$.

$C_{11}H_{15}ON$ (177). Calcd. N 7,93. Found N 8,6%.

The oxalate of **XIV**, precipitated from an acetone solution, showed m. p. $144-146^\circ$, the semicarbazone of **XIV** prepared by the conventional method decomposed at 223° .

According to literature [12], **XIV** can be prepared from benzyl magnesium chloride and dimethylamino-acetonitrile. However, no details are given, only mentioning the existence of the HBr-salt of **XIV**. Therefore, **XIV** was prepared by us by the described method [12], for purposes of identification. It was obtained under 9-10 mm, at $121-123^\circ$ as an oily substance, in a 45% yield, showing properties in every respect identical to those of **XIV** produced by our process.

1-Phenyl-1-(2'-pyridyl)-3-dimethylamino-propane-one-2 (**XV**)

Bromobenzene (56,7 g; 0,36 mole) was, in 2 hours, dropwise added to 4,98 g (0,72 atom) of finely disintegrated lithium in 180 ml of dry ether in a nitrogen atmosphere, when the mixture began to boil by itself. After boiling for further 30 minutes, 59,7 g (0,353 mole) of 2-benzy-

pyridine was added dropwise during 15 minutes to the solution of phenyllithium, boiling continued for 30 minutes, then a solution of 15,15 g (0,18 mole) of dimethylamino acetonitrile in 110 ml of dry ether dropwise added, under stirring, for a period of 15 minutes, when the mixture began to boil. On continuing the boiling for further 4 hours, 300 ml of ice-water was carefully added under stirring and cooling by an ice-salt mixture, the ethereal phase was separated, the aqueous phase made alkaline with 50% potassium hydroxide and extracted with 100 ml of ether, the combined ethereal solutions washed with 3×80 ml of 10% hydrochloric acid, and the combined aqueous extracts treated, under ice-cooling, with 180 ml of 50% potassium hydroxide. The precipitated oil was dissolved in 5×100 ml of ether, the ethereal extracts dried over waterfree potassium carbonate, ether removed, and unreacted 2-benzylpyridine (25,1 g) distilled off in an oil bath of 170° under 5—6 mm. The residual oil was dissolved in 200 ml of 1,5 *N* hydrochloric acid, in order to remove decomposition products formed during distillation, the acid solution extracted with 100 ml of ether, the aqueous phase was made strongly alkaline, then extracted with ether to yield 35,23 g of crude **XV**. On boiling the latter in 40 ml dry ethanol with 31 g of waterfree oxalic acid for some minutes, adding 50 ml of dry ether after cooling, and allowing it to stand overnight in an ice box, yellow crystals of the oxalate salt precipitated, which were filtered by suction, washed with some dry ethanol and with acetone. Yield 8 g, m. p. 176—177° (under decomposition, after shrinkage).

$C_{16}H_{18}ON_2$ (254). Calcd. N 8,17. Found N 8,04%.

Unsuccessful attempts of reduction were carried out with the oily **XV** liberated from its oxalate.

A part of the aforementioned experiments were described in patent specifications filed in 1952 [13].

SUMMARY

The new syntheses of the antihistamines known as Pyribenzamine, Neoantergan and Synopen were carried out by condensating, by means of sodium amide, 2-(p-R-benzyl)-amino-pyridines and chloroacetic dimethylamide into N-(p-R-benzyl)-N-(2-pyridyl)-glycine dimethylamides, which latter were reduced by lithium aluminium hydride. A similar reduction by lithium aluminium hydride, of β -penyl- β -(2-pyridyl)-propionic dimethylamide, prepared from 2-benzylpyridine and chloroacetic dimethylamide gave Trimeton. [1-phenyl-1-(2'-pyridyl)-3-dimethylaminopropane chlorohydrate].

Moreover, in connection with experiments of synthesizing Trimeton, it was found, that the type of synthesis of phenylacetone, where benzyl cyanide and ethylacetate are subjected to a Claisen condensation, then the obtained nitrile is saponified and decarboxylated, is practical as well in the case of basic esters. By this method, 1-phenyl-3-dimethylamino-acetone could be synthesized. Acid amides prepared as intermediates (**IV**, **V**, **VI**, **VIII**) showed only weak antihistamine effects.

LITERATURE

1. R. F. NYSTROM, W. G. BROWN: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3738 (1948).
2. A. UFFER, E. SCHLITTLER: *Helv. Chim. Acta* **31**, 1397 (1948).
3. V. M. MICOVIC, M. LJ. MIHAJLOVIC: *J. Org. Chem.* **18**, 1190 (1953).
4. F. J. VILLANI, N. SPERBER, J. LANG, D. PAPA: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2724 (1950).
5. *Org. Syntheses Coll. Vol. II*, 487 (1950).
6. J. A. KAYE, I. C. KOGON: *Rec.* **71**, 309 (1952).
7. CH. P. HUTTRER, C. DJERASSI, W. L. BEARS, R. L. MAYER, C. R. SCHOLZ: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1999 (1946).
8. J. R. VAUGHAN *et al.*: *J. Org. Chem.* **14**, 228 (1949).
9. Hung. Pat. 140 013.
10. K. E. CROOK: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 416 (1948).
11. German Pat. 831 696; Swiss Pat. 278 775.
12. T. THOMSON, T. S. STEVENS: *J. Chem. Soc.* **1932**, 2607.
13. Hung. Pat. applications GO 232 and GO 245.

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANTIHISTAMINE, I.

Darstellung von substituierten Säureamiden und deren Reduktion durch Lithiumaluminiumhydrid

M. KRAUT, L. TOLDY, E. KASZTREINER, O. FUCHS und L. VARGHA

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 27. Mai 1956

Zusammenfassung

Eine neue Synthese der als Pyribenzamin, Neoantergan bzw. Synopen bekannten Antihistamine wurde in solcher Weise durchgeführt, daß man N-(p-R-Benzyl)-N-(2-pyridyl)-glycin-dimethylamid durch Kondensation von 2-(p-R-Benzyl)-aminopyridinen mit Chloressigsäure-dimethylamid mittels Natriumamid herstellte und dann die Produkte mit Lithiumaluminiumhydrid reduzierte. Ähnlicherweise wurde Trimeton [1-Phenyl-1-(2'-pyridyl)-3-dimethylamino-propan-hydrochlorid] durch Reduktion des aus 2-Benzylpyridin und Chloressigsäure-dimethylamid hergestellten *p*-Phenyl-*p*-(2-pyridyl)-propionsäure-dimethylamids mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.

Es wurde in Zusammenhang mit der Synthese des Trimetons festgestellt, daß die Methode zur Herstellung von Phenylacetone durch eine CLAISEN-Kondensation des Benzylcyanids mit Äthylacetat, darauf folgende Hydrolyse und Decarboxylierung, auch im Falle von basischen Estern durchführbar ist. Das 1-Phenyl-3-dimethylamino-aceton wurde auf diesem Wege dargestellt. Die als Zwischenprodukte erhaltenen Säureamide IV, V, VI und VIII wiesen eine schwache Antihistaminwirkung auf.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АНТИГИСТАМИНОВ, I.

Получение замещенных амидов кислот и их восстановление с помощью LiAlH_4

М. КРАУТ, Л. ТОЛЬДИ, Э. КАСТРЕЙНЕР, О. ФУКС и Л. ВАРГА

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, Будапешт)

Поступило 27 мая 1956 г.

Резюме

Осуществлен новый синтез антигистаминных средств, известных под названиями Пирибензамин, Неоантерган и Синопен, посредством произведенной с помощью натрия-амида конденсации 2-(*p*-бензил)-аминопиридина и диметиламида; при этом получены N-(*p*-R-бензил)-N-(2-пиридил)-глицин-диметиламида, которые затем восстанавливались с помощью LiAlH_4 . Аналогичным путем, т. е. восстановлением с помощью LiAlH_4 диметиламида *p*-фенил-*p*-(2-пиридил)-пропионовой кислоты, полученного из 2-бензилпиридина и диметиламида хлоруксусной кислоты, получается Триметон.

Кроме этого, в процессе исследований в связи с синтезом Триметона, установлено, что синтез фенилacetона осуществляющийся омылением и декарбоксилированием нитрила, полученного конденсацией по Клейзену — является успешным и в случае эфиров основного характера. Данным методом удалось получить 1-фенил-3-диметил-амино-ацетон. Полученные в качестве промежуточных продуктов амиды кислот (IV, V, VI, VIII), обнаруживают очень слабое антигистаминное действие.

Miklós KRAUT
Dr. Lajos TOLDY
Endre KASZTREINER
Oszkár FUCHS
Prof. Dr. László VARGHA

Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DES PHOTO-PRODUKTES VON TRIPHENYLTETRAZOLIUMCHLORID*

B. JÁMBOR

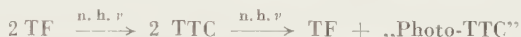
(Pflanzenphysiologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 13. Juli 1956, umgearbeiteter Text eingegangen am 30. August 1957**

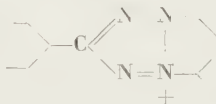
KUHN und Mitarbeiter [1] stellten fest, daß das Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) unter gewissen Bedingungen durch Einfluß von Licht unter Entstehung von »Photo-TTC« und Formazan (TF) disproportioniert :



Die gleiche Verbindung entsteht auch aus dem Reduktionsprodukt des TTC, aus Triphenylformazan (TF), auf dem Wege über TTC :



Das Endprodukt dieser Reaktionen, das »Photo-TTC«, stellten die Autoren auch kristallinisch her und bestimmten seine Struktur :



Im Verlaufe weiterer Versuche wurde auch festgestellt [5], daß durch Einfluß energischer Reduktionsmittel aus dem »Photo-TTC« ein freies Radikal entsteht, welches von dem Vorerwähnten durch eine Elektronenaufnahme abgeleitet werden kann, die die positive Ladung des »Photo-TTC« neutralisiert.

Zum Studium der Lichtreaktionen der Tetrazoliumverbindungen war die Ausarbeitung der Bestimmungsmethode des Photoproduktes notwendig : die Bestimmungsmethode der übrigen Mitwirkenden an den Lichtreaktionen war gegeben : die Tetrazoliumverbindungen sind polarographisch [2—4], die Formazane photometrisch bestimmbar. Wir dachten daran, daß auch das »Photo-TTC« polarographisch bestimmbar sei. Dabei versprach das polarographische Studium dieser Verbindungen nützliche Daten über den Mechanismus der Reduktion und über einzelne Konstruktionsfragen.

* Aus einem Vortrag, gehalten in der Sitzung des Vereines Tschechoslowakischer Chemiker in Olomouc, am 16. Januar 1955.

** Vorgelegt von Z. G. SZABÓ am 13. Dezember 1957.

Beschreibung der Versuche

1. Instrumente und Substanzen.

Die Polarogramme wurden in einem, mit einer Normalkalomel-Gegenelektrode zusammengebauten, KALOUSEK-Elektrodengefäße mit einem Polarographen System HEYROVSKY, in Anwesenheit eines BRITTON—ROBINSON-Puffers (0,1 M), in wäßriger Lösung aufgenommen. Mit Rücksicht auf den Kondensatorstrom wurde Kompensation angewendet. Aus diesem Grunde beginnen die Stufen unter der Galvanometer 0-Linie.

Die Untersuchung erstreckte sich außer »Photo-TTC« auch auf die Galakto- bzw. Galakto-Acetat-Derivate. Die Herstellungsmethode der Photo-Produkte war viel einfacher, als die von KUHN und Mitarbeitern angewendete, und zwar so, daß die 75%ige Alkohollösung des TTC bzw. seines Zuckerderivates (10^{-3} M) in einer offenen PETRI-Schale für einige Stunden direktem Sonnenlicht so lange ausgesetzt wurde, bis die aus der Lösung entnommene kleine Probe mit C-Vitamin keine Formazanbildung mehr zeigte. Der während der Bestrahlung verdunstete Alkohol wurde zeitweise ersetzt.

Schließlich wurde der Alkohol aus der PETRI-Schale mittels eines warmen Luftstromes verdunstet und der Rückstand in soviel Wasser gelöst, das der gewünschten Konzentration entsprach. Für die weiteren Untersuchungen diente diese Lösung als Stammlösung. Es wäre beruhigender gewesen von kristallinen Photoprodukten auszugehen, davon nahmen wir jedoch Abstand, da laut KUHN und Mitarbeitern die Entstehung des »Photo-TTC« quantitativ verläuft [1].

Die Bestrahlung mit einer Quarzlampe wurde zwar versucht, jedoch gelangte man zu der Feststellung, daß das unmittelbare Sonnenlicht viel wirkungsvoller ist, die vollständige Umbildung geht viel schneller vor sich.

2. Die Verfolgung der »Photo-TTC«-Bildung mittels Polarographie

Auf das Endprodukt der TTC-Lichtreaktion, das »Photo-TTC« lenkte der Umstand unsere Aufmerksamkeit, daß wir im Verlaufe unserer Versuche in Verbindung mit unserer früheren Arbeit [2] auf dem Polarogramm des vor längerer Zeit in Lösung gebrachten TTC eine

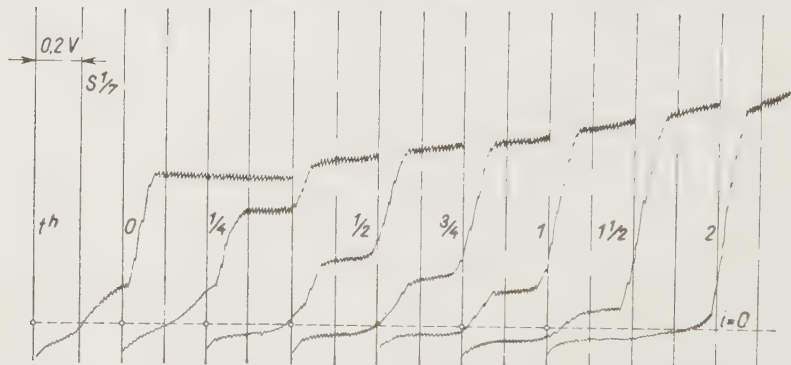


Abb. 1. Polarogramme einer 10^{-4} M wässriger TTC-Lösung, die verschieden lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Aufgenommen bei pH 8,6

Stufe von schwankender Größe wahrnahmen, die bei frischer TTC-Lösung nicht zu beobachten war. Die Höhe dieser kleinen Stufe schien mit der Zeitdauer des Stehens der TTC-Lösung zu wachsen und deshalb dachten wir, daß dies vielleicht von dem, auf Einwirkung des Lichtes entstehenden, »Photo-TTC« herrühren könnte.

Zwecks Entscheidung dieser Frage wurde eine 10^{-4} molare wässrige TTC-Lösung, in Epruvetten verteilt, verschiedene Zeit hindurch dem Einfluß des Lichtes ausgesetzt, sodann polarographiert. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß durch Erhöhung der Zeitdauer der Lichteinwirkung die Doppelstufe des TTC immer kleiner, die »kleine« Stufe jedoch immer größer wird in dem Maße, wie sich das TTC umwandelt. Das entstehende Produkt ist offensichtlich das durch KUHN und Mitarbeiter identifizierte »Photo-TTC«. Aus der Polarogrammreihe ist ersicht-

lich, daß sich die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen innerhalb 2 Stunden vollständig abspielte. Eine weitere Lichteinwirkung verursacht unter den gegebenen Bedingungen (neutrale Lösung, Anwesenheit von Luft) auch nach mehreren Stunden keine weitere Änderung des Polarogrammes.

3. Die Feststellung der Elektronenzahl der kathodischen Reduktion

Vergleicht man die Stufenhöhe des »Photo-TTC« mit der des TTC, so kann festgestellt werden, daß dieselbe 1,4-mal höher ist. Angenommen, daß auch die Stufe des »Photo-TTC« — gleich dem TTC — der Aufnahme von 4 Elektronen entspricht, so muß dessen Diffusionskonstante das Doppelte der des TTC betragen, ungefähr $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Das Ergebnis der mit dem LAMM—TISELIUSschen Apparate vorgenommenen Messung war $0,95 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Auf Grund der ILKOVIĆ-Gleichung kann daher festgestellt werden, daß die polarographische Stufe des »Photo-TTC« der Aufnahme von 4 Elektronen entspricht.

4. Der Einfluß des pH-Wertes auf das Polarogramm der Photoprodukte

Um auch die Zahl der zur Reduktion aufgenommenen Protonen zu erfahren, war es nötig das »Photo-TTC« in auf verschiedene pH-Werte eingestellten Lösungen zu polarographieren und die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von dem pH-Werte des Mediums festzustellen. Laut Abb. 2 ist in dem untersuchten pH-Gebiete durchwegs eine einzige Stufe sichtbar (auf

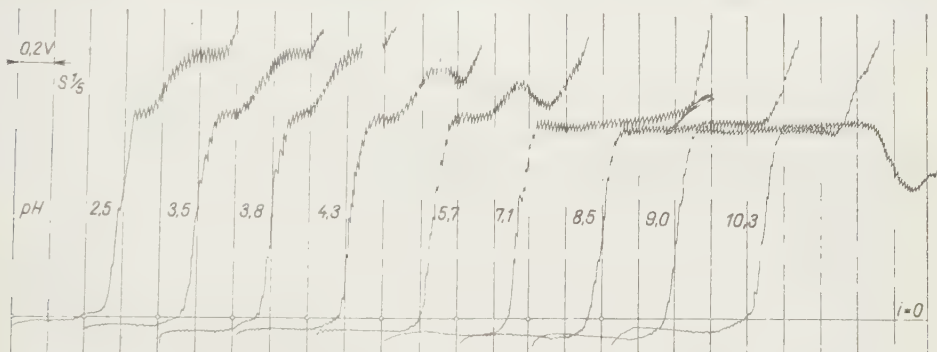


Abb. 2. Polarogramme von 10^{-4} M »Photo-TTC«, aufgenommen bei verschiedenen pH-Werten

die über der Stufe befindlichen Welle kehren wir später zurück); in dieser Hinsicht weicht sie also von dem TTC ab, bei welcher die in saurem Medium auftretende 4-elektronige Stufe in alkalischem Medium sich in zwei Stufen trennt. Auf Abb. 3 wurde die $\pi \frac{1}{2}/\text{pH}$ Funktion dargestellt, wovon $d \pi \frac{1}{2}/d\text{pH} = 45$ mV. Dies entspricht der Aufnahme von 3 Protonen, wenn wir voraussetzen, daß die einzige Stufe die Resultante von 2 Stufen bildet, wie wir dies in säurehaltigem Medium auch bei TTC gesehen haben. Zu dieser Annahme berechtigt uns außer der Analogie mit dem TTC auch der Umstand, daß die Steilheit der Stufe (Index-potential) $\pi \frac{3}{4} - \pi \frac{1}{4} = 75$ mV ist.

Auf Grund der Analogie mit dem TTC kann man demnach voraussetzen, daß die Reduktion in 2 Schritten vor sich geht, ähnlich wie beim TTC.

5. Untersuchung von Photoprodukten der Zuckertetrazoliumverbindungen

Zwecks Vergleiches wurde wie bei dem »Photo-TTC« auch die $\pi \frac{1}{2}/\text{pH}$ Funktion des entsprechenden Photoproduktes, des GTC und GTC-Ac festgestellt. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die Potentialwerte des »Photo-GTC« etwas positiver sind, als die entsprechenden Werte des »Photo-TTC«. Die Potentialwerte des »Photo-GTC Acetates« kommen den entsprechenden Werten des »Photo-GTC« sehr nahe. Die $\pi \frac{1}{2}$ -Werte der Photoprodukte des TTC und GTC unterscheiden sich, wie aus Abb. 3 ersichtlich, um etwa 50 mV von einander, hingegen sind die Reduktionspotentiale der Ausgangsprodukte (TTC bzw. GTC) — mindestens in säurehaltigen

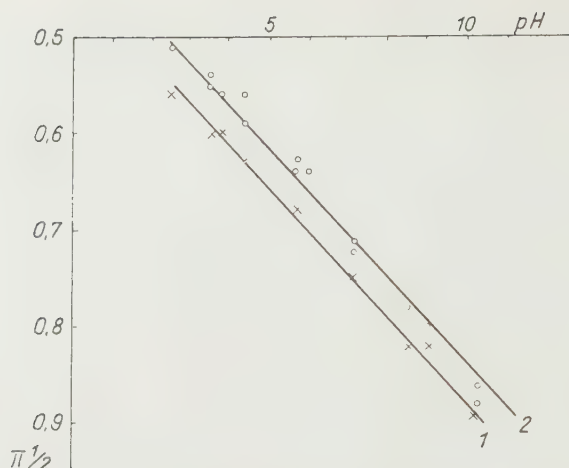


Abb. 3. $\pi_{1/2}/\text{pH}$ Funktion des »Photo-TTC« und seiner Derivate. Potentialwerte bezogen auf die normal-Kalomelektrode $\frac{d\pi_{1/2}}{d\text{pH}} = 45 \text{ mV}$
 1. Photo-TTC \times — \times 2. Photo-GTC \circ — \circ

Medien — innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche identisch [2,3]. Es ist auch interessant, daß während das TTC in saurehaltigem Medium eine einzige und in alkalischem zwei Stufen ergibt, ist bei GTC durchwegs eine einzige Stufe zu beobachten. Dieser Unterschied ist bei den Photo-produkten nicht vorhanden: beide geben im ganzen pH-Gebiet eine einzige 4-elektronige Stufe.

6. Untersuchung der weiteren Wellen

Wie sich aus Abb. 2 erkennen läßt, befindet sich über der Stufe des »Photo-TTC« — bei 1,1 V — in saurehaltigem Medium eine in Höhe und Form von dem pH Werte des Mediums abhängende Welle.

Bezüglich der Natur dieser Welle wurden nur einige Orientierungsversuche durchgeführt, da die eingehende Prüfung den Rahmen unserer Arbeit überstiegen hätte. Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß, wenn das Polarographieren in einer Lösung vorgenom-

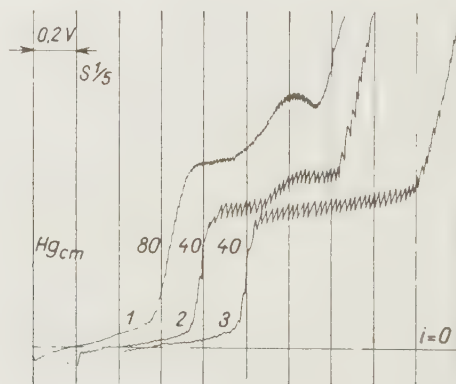


Abb. 4. Polarogramme von 10^{-4} M »Photo-TTC«, bei verschiedenem Quecksilberniveau aufgenommen, bei pH 4,3. Die Kurve 3 wurde in einer $0,1\%$ Gelatine enthaltenden Lösung bestimmt

men wurde, die 0,1% Gelatine enthielt, die 4-elektronige Stufe unverändert blieb, ansonsten verschwand die Welle (Abb. 4). Ferner konnte festgestellt werden, daß der Endanstieg des Polarogramms durch Zugabe von Gelatine um etwa 0,2 V in negativer Richtung verschoben wird. Die Wellenhöhe steht mit dem Quecksilberniveau in geradem Verhältnis, die Höhe der 4-elektronigen Stufe dagegen ist mit der Quadratwurzel des Quecksilberniveaus proportional. Die Eigenschaften der fraglichen Stufe genau zu erforschen verhinderte in großem Maße der Umstand, daß sich dieselbe bei Wiederholung der Versuche nicht reproduzieren ließ: ihre Höhe, ihre Abhängigkeit von der Konzentration, von dem Quecksilberniveau änderte sich von Fall zu Fall. Aus diesem Grunde wurde auf einer weiteren Untersuchung verzichtet, um so mehr, da sich die 4-elektronige Reduktionsstufe als vollkommen reproduzierbar und konsequent erwies, und so mit Recht vorausgesetzt werden konnte, daß die fragliche kleine Welle vom Standpunkte des Mechanismus der Reduktion nicht von Bedeutung sei.

Das Verhalten der 4-elektronigen Stufe weist darauf hin, daß es sich um einen Diffusionsstrom handelt. Da dieser auch eine Konzentrations-Proportionalität aufweist, kann man mit ihr die Menge des Photo-Produktes quantitativ bestimmen.

Das in Abb. 2 dargestellte, in alkalischem Medium aufgenommene Polarogramm des »Photo-TTC« zeigt bei $-1,5$ V eine Minimum-Welle. Es kann möglicherweise eine katalytische Welle sein. Auf eine eingehendere Behandlung derselben gingen wir ebenfalls nicht ein.

7. Weitere Umwandlung des »Photo-TTC« durch Lichteinfluß

Vom Standpunkte weiterer Versuche wäre es von Wichtigkeit zu wissen, ob das »Photo-TTC« durch Lichteinfluß keine weitere Umwandlung erfährt. In Bezug auf diese Frage wurden nur informative Versuche durchgeführt. Es wurde dabei festgestellt, daß das »Photo-TTC« tatsächlich eine Lichtreaktion erfährt, deren Produkt keine polarographische Stufe ergibt. Auf den Polarogrammen des für verschiedene Zeit exponierten »Photo-TTC« vermindert sich die Stufenhöhe proportionell mit der Belichtung, bis zum völligen Verschwinden. Es zeigte sich, daß diese Lichtreaktion durch die Alkalität der Lösung, durch Abwesenheit von Sauerstoff und Anwesenheit von Reduktionsmitteln (z. B. Vitamin-C) stark gesteigert wird. Unter aeroben Verhältnissen konnte man nur oberhalb pH 10 eine bemerkenswerte Zerstörung durch Licht wahrnehmen, in Stickstoffatmosphäre dagegen schon bei pH 5. Der Umstand, daß die Anwesenheit von Reduktionsmitteln die Geschwindigkeit der Zerstörungsreaktion des Lichtes steigert, weist darauf hin, daß diese Reaktion mit der Entstehung oxydierender Stoffe verbunden ist, die andererseits später das eingehende Studium der Lichtreaktionen des TTC und der Formazane erschwert. Man muß nämlich damit rechnen, daß das Formazan als Reduktionsmittel auf Lichteinfluß mit dem »Photo-TTC« in Reaktion tritt und dies verwickelt die Frage sehr, wie wir es später erfahren mußten [6]. Die Beobachtung dagegen, daß in Anwesenheit von Sauerstoff die Lichtzerstörung des »Photo-TTC« gering ist, weist darauf hin, daß der Sauerstoff auf »Photo-TTC« irgendwie schonend wirkt. Die oben erwähnte Schwierigkeit tritt also nur bei anaeroben Versuchen auf, die aeroben Versuche werden durch Zersetzen des »Photo-TTC« nicht nennenswert beeinflusst.

Diskussion

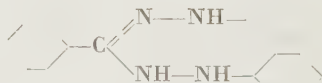
Die von uns festgestellte 100%ige Differenz der Diffusionskonstanten von TTC und »Photo-TTC« ist überraschend, wenn man bedenkt, daß die Molekulargewichte derselben von einander nur um 2 Wasserstoffatome abweichen. Zur Erklärung der großen Abweichung der Diffusionskonstanten muß man annehmen, daß im Molekül des TTC die Phenylradikale in der Stellung 2 und 3 nicht in einer Ebene liegen, im »Photo-TTC« dagegen werden die 2 Phenylgruppen durch die unter Abspalten der 2 Wasserstoffatome entstehende Bindung in eine Ebene gezwungen und damit vermindert sich der Widerstand beträchtlich. All dies weist auch darauf hin, daß die aus dem Molekulargewicht in üblicher Weise berechneten Diffusionskonstanten bzw. deren Ergebnisse nur mit Vorbehalt zu verwenden sind.

Bei Feststellung der Protonenzahl wurde stillschweigend angenommen, daß man mit einer fast reversiblen Stufe zu tun habe. Diese Annahme scheint auch auf Grund der Analogie mit dem TTC berechtigt zu sein. In unseren, an anderer Stelle zu veröffentlichenden Versuchen wurde nämlich bestätigt, daß die Reduktionsstufe des TTC beinahe reversibel ist.

Es ist bekannt, daß der Zusammenhang zwischen der Protonenzahl und $\pi^{1/2}/\text{pH}$ Funktion auf Grund der NERNSTschen Formel streng genommen nur bei reversiblen System gültig ist. Das ist aber auch umgekehrt der Fall: wenn der Wert von $d\pi^{1/2}/d\text{pH}$ 30 oder 60 mV beträgt, scheint es sehr wahrscheinlich, daß man mit einer gewissermaßen reversiblen Stufe zu tun habe. Unsere Annahme, die auf den Wert von 45 mV fußen, sind den Mechanismus der Reduktion betreffend demzufolge nicht völlig bewiesen, sondern als höchst verwahrscheinlich zu betrachten. Ähnliche Bedenken sind auch in Betreff des Wertes des Indexpotentials gültig.

In unserer früheren Mitteilung über TTC wurde gezeigt [2], daß die Reihenfolge der beiden nacheinander folgenden Schritte der Reduktion von dem pH-Werte der Lösung abhängt; in saurer Lösung ist nicht die Formazanbildung der erste Schritt, sondern die Reduktion geschieht an den N-Atomen der Stellung 1 und 2, in alkalischer Lösung dagegen umgekehrt. Es kann auf Grund der Analogie angenommen werden, daß der Mechanismus der Reduktion auch im Falle des »Photo-TTC« ähnlich sei und deshalb vertritt die $\pi^{1/2}/\text{pH}$ Funktion der einzigen Reduktionsstufe auf Abb. 3 eine resultierende von 2 Geraden: die eine hat eine Tangente — gemäß der Aufnahme von einem Proton — 30 mV/pH; die andere Gerade die Tangente 60 mV/pH. Die Tangente der einzigen aus diesen 2 Geraden konstruierbaren Geraden beträgt demnach 45 mV, sowohl auf Grund des obigen Bedenkens, als auch im Sinne der Versuchsergebnisse.

Ist die Analogie mit TTC eine vollkommene, so müßte man annehmen, daß aus »Photo-TTC« durch Aufnahme von 4 Elektronen und 3 Protonen, auf der Quecksilber-Elektrode primär eine labile Verbindung entsteht, die einen 9-gliedrigen Ring besitzt:



Wennes tatsächlich der Fall ist, so muß sich diese Verbindung sofort nach Entstehung in eine stabilere Form umwandeln. Diese sekundäre Reaktion übt aber auf das Polarogramm anscheinend keinen Einfluß aus. Die chemische Reduktion allerdings führt zu einem Radikal, wie es aus KUHN und JERCHEL's Arbeit [5] bekannt ist. Dieses Radikal kann aus »Photo-TTC« durch Aufnahme von bloß einem Elektron abgeleitet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden das aus dem TTC durch Lichteinfluß entstehende »Photo-TTC« und seine Galakto-Derivate einer polarographischen Prüfung unterworfen und die nachfolgenden Beobachtungen festgestellt.

1. Das aus TTC und dessen Galakto-Derivaten durch Lichteinfluß entstehende Photoprodukt ergibt eine 4-elektronige polarographische Stufe: bei pH 7 beträgt $\pi^{1/2}$ 0,75 V bei »Photo-TTC« und 0,71 V bei »Photo-GTC«, bezogen auf die normale Kalomelelektrode.

2. Der Wert von $d\pi^{1/2}/d\text{pH}$ ist 45 mV, woraus angenommen werden kann, daß die Reduktion in 2 Schritten vor sich geht: der eine Schritt ist mit der Aufnahme von 2 Elektronen und 1 Proton, der andere Schritt mit Aufnahme von 2 Elektronen und 2 Protonen verbunden.

3. Das Produkt der Kathodenreduktion ist nicht das durch KUHN und Mitarbeiter auf chemischem Wege erhaltene freie Radikal. Es kann angenommen werden, daß dies in der sekundären Reaktion entsteht.

LITERATUR

1. I. HAUSSER, D. JERCHEL und R. KUHN: Ber. **82**, 195 (1949).
2. B. JÁMBOR: Acta Chim. Hung. **4**, 55 (1954).
3. B. JÁMBOR und L. MESTER: Acta Chim. Hung. **6**, 263 (1955).
4. B. JÁMBOR und E. BAJUSZ: Acta Chim. Hung. **10**, 27 (1956).
5. R. KUHN und D. JERCHEL: Liebigs Ann. **578**, 1 (1952).
6. B. JÁMBOR: Agrokémia és Talajtan **5**, 89 (1956).

POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF THE PHOTOPRODUCT OF TRIPHENYLTETRAZOLIUM CHLORIDE

B. JÁMBOR

(Institute of Plant Physiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received July 13, 1956

Summary

In the course of polarographic investigations of the photoproduct (»Photo-TTC«) formed, under the action of light, from triphenyl tetrazolium chloride (TTC) and from its galacto derivatives, resp., the author arrived at the following conclusions.

1. The photoproduct formed under the action of light from TTC and its galacto derivatives shows a four-electron polarographic wave. The value of $\pi^{1/2}$ at pH 7 ranged 0,75 V with »Photo-TTC« and 0,71 V with »Photo-GTC«.

2. The value of $d\pi^{1/2}/d\text{pH}$ was 45 mV, indicating that the reduction takes place in two steps. In the first step, two electrons and a proton, whereas in the second step two electrons and two protons are accepted.

3. The product formed at the cathodic reduction was not the free radical obtained by KUHN and co-workers in a chemical way, which latter presumably develops in the secondary reaction.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОДУКТА
ТРИФЕНИЛТЕТРАЗОЛИЙ-ХЛОРИДА

Б. ЯМБОР

(Институт физиологии растений Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило 13 июля 1956 г.

Резюме

В процессе полярографического изучения образующегося из трифенилтетразолий-хлорида (ТТХ) под влиянием света фотопродукта («Фото-ТТХ») и галакто-производного последнего, автор пришел к следующим выводам:

1. Образующийся из ТТХ и его галакто-производных под влиянием света фотопродукт дает четырех-электронную полярографическую ступень; при $pH = 7$ у «Фото-ТТХ» $\pi 1/2$ обнаруживает величину 0,75 вольта, а у «Фото-ГТХ» — 0,71 вольта.

2. Величина $d\pi(1/2)/d\text{pH}$ равна 45 мВ, из чего следует, что восстановление происходит в двух фазах: в первой фазе происходит присоединение двух электронов и одного протона, а во второй — двух электронов и двух протонов.

3. Образующийся при восстановлении на катоде продукт не является свободным радикалом, полученным Куном и сотрудниками химическим путем. Этот последний образуется, вероятно, в процессе вторичной реакции.

Doz. Dr. Béla JÁMBOR, Budapest, VIII. Múzeum körút 4/a.

BLUE DERIVATIVES OF CAROTENOIDS

F. KŐRÖSY

(*Institute for Physical Chemistry, Technical University, Budapest*)

Received August 11, 1956*

A common feature of natural and synthetic [1] linear conjugated polyenes is their colour reaction with strong acids and with electron acceptor compounds, the LEWIS acids. Their absorption spectra are shifted towards longer wavelengths when the original yellow to orange colour of carotenoids turns into green, blue or violet. The well-known CARR—PRICE reaction for the quantitative determination of vitamin A and carotene belongs to this group of colour reactions. The reactions with LEWIS acids are conducted in anhydrous organic solvents, *e. g.* chloroform, while a strong acid, *e. g.* sulphuric acid brings the blue reaction products into the inorganic phase and tolerates the presence of various amounts of water, according to the carotenoid in question.

Until recently, very little was known of the chemistry and physics of these colour reactions, respectively of these "blue" carotenoid derivatives. Only quite exceptionally were they prepared in solid state and we have reason to suppose that even these few preparations were mixtures of isomers and homologues. So far as I know, WILLSTÄTTER and PAGE [2] were the first to prepare a blue solid derivative of fucoxanthine with four molecules of HCl, from which three chlorine atoms could be removed with alkali. WILLSTÄTTER presumed it was an oxonium salt, but as pure hydrocarbon polyenes also yield blue derivatives, this hypothesis can not be valid, at any rate not for all these blue compounds. In view of the similar behaviour of polyenes with and without oxygen in their molecules it even seems improbable, that the oxonium configuration has anything to do with the blue colour. VON ETLER and WILLSTAEDT [3] obtained a solid compound from carotene and SbCl_3 which seemed to contain up to 8 SbCl_3 , losing all but two of these on heating under reduced pressure.

KRAUSS and co-workers [4] undertook the examination of the spectra of these blue polyene "complexes" with metal halides in organic solvents, and found that the spectra rapidly change after the components have been mixed together. They determined very rapidly the extinction along the whole spectrum, in course of about a minute after the reaction had begun, but even so

* Presented June 14, 1957 by J. PROSZT.

they had to extrapolate their results to zero seconds. The spectra changed all the time until at the end the colour began to fade. This happens more or less to all these blue compounds, though the time necessary to transform the "orange" spectrum into the „blue" one, passing through all shades of green, as well as the time the blue spectrum takes to fade away, varies with the different compounds. Probably this slow rate of successive reactions is the main cause that no individual blue compounds seem to have been isolated yet. — WASSERMANN [22] examined the first step of the reaction between carotene and hydrochloric, trichloroacetic and dichloroacetic acids in benzene. He found that the light absorption in blue-green vanished and a strong new band appeared in the near infrared. Equilibrium and conductivity measurements were in agreement with the assumption that one proton was attached to the conjugate system. The spectrum changed in the course of short time.

This phenomenon of gradually changing colours is readily understood, if one notes the fact, that polyene chains of very different lengths show this colour reaction [5]. Let us suppose, that the reaction involves at least one double bond, then this double bond is in some way inactivated by the reaction. Thus a compound with a shortened conjugated chain is formed and this can again react with the reagent which is practically always in great excess. The conjugated chain is shortened again and the play can go on with the new compound until the conjugated system ceases to be long enough to absorb visible light; the colour fades away. We did not yet discuss the possibility, that, in principle at least, each double bond may react with the acidic reagent concurrently, yielding a hopeless number of isomers already after the addition of the first molecule, and that their number roughly increases in geometrical progression after each subsequent addition reaction. For β -carotene *e. g.* there are 11 different ways a HX molecule can be added to the 11 individual double bonds, but ω , ω' -addition must always be kept in mind too, and more unorthodox types of addition, as for instance:



perhaps should not be ruled out either. The possible number of isomers after addition of 2 HX is already so high, that it scarcely merits a discussion here. Now, it is quite probable that not all of these isomers are really formed in these reactions, but quite a few may be expected to exist, and already this presents a formidable problem. Though evident, this state of affairs does not seem to have been discussed until now, but it certainly must be kept in mind if we desire to bring some system into the chemistry of these changeable "blue" compounds, whatever their nature may be. It would surely be interesting to examine the end products of the reaction of polyenes with strong acids in the absence of oxygen, so that only addition is possible. Theoretically all the double bonds could be saturated in this manner, yielding colourless products.

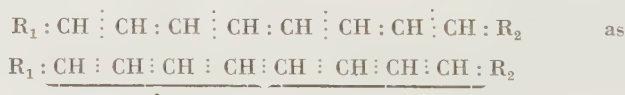
We may hope to get some insight into the constitution of these "blue" compounds if we decompose them and examine their products. They readily decompose with bases or LEWIS bases, that is already on dilution, or when shaken with water or alcohols. ZECHMEISTER and co-workers [6] have begun to examine the decomposition products of carotenoid- BF_3 complexes. We began the same with the blue compounds of β -carotene with sulphuric [7], respectively, perchloric acid [8]: our experiments will be described later on. Our results are not yet quite definite, but they seem to be similar to those of ZECHMEISTER. The fundamental difference is, however, that while ZECHMEISTER regained an appreciable percentage of carotene after decomposition of its BF_3 compound if the latter did not stand longer than a few minutes, we were unable to find any carotene after a reaction of the same short duration with the strong acids. Chromatography of the yellow products yielded in both cases a great number of zones. The fractions which were eluted from these zones showed absorption spectra ranging from those with maxima in the ultraviolet to those with maxima at wave-lengths only 20 $\text{m}\mu$ shorter than those of β -carotene. The former correspond to rather short conjugated chains, the latter to a system of 10 double bonds, only one less than in β -carotene. All this confirms the view above set forth about the great number of isomers and/or homologues generated by these reactions. Let us note, that ZECHMEISTER isolated an isomer cryptoxanthin (11 double bonds) from the BF_3 complex of dehydrocarotene (12 double bonds).

It is far beyond the scope of this paper and the ability of its author to discuss the relation between constitution and spectra of polyenes. Far reaching results have already been achieved in this connection, *e. g.* by H. KUHN [9]. A few points of interest should, however, be discussed. The fact is very remarkable, that vitamin A, which is half as long as carotene and has only 5 double bonds, gives a CARR—PRICE colour very similar to that of carotene and has its absorption maximum shifted even to the longer wave-lengths compared to the latter. This is discussed with great clarity by MEUNIER [10] who concludes, that two SbCl_5 molecules are attached to the middle double bond of carotene, thus breaking the conjugation in two parts at its center and yielding a molecule with twice 5 conjugated double bonds. On the other hand, loss of water in ω, ω' -position would raise the number of double bonds of vitamin A to 6, this longer conjugated chain would thus account for the shift of absorption towards longer wave-lengths. The question what happens in these reactions to shift the whole spectrum to such a great extent, of course remains unsolved and could only be answered if the true nature of these blue compounds could be understood.

A second point connected with spectra is the question, how far the π -electrons of the conjugated system are localized on their parent atoms or how far they are free to move along the conjugated system. Many of the modern

theories of polyene spectra are based on the assumption that they move freely, that a conjugated chain is a short linear piece of metal [9]. On the other hand, W. KUHN [11] based his calculations on a mechanical model and derived another formula which well fitted experimental spectral maxima. He had to use more *ad hoc* constants than H. KUHN. The interesting result he arrived at from our point of view is, however, the fact that his calculations yield localized electrons, swinging with amplitudes which are nearly but not quite sufficient to let them move freely in the periodic field of the conjugated chain. Maybe determinations of polarizability would help to solve this question.

This model with strong coupling between localized π -electrons allows a hypothesis concerning the nature of our blue compounds. We might assume that the transition from the orange polyenes to the blue compounds is characterized just by the transition of the electrons from the wide-swinging but still localized state to the free movement in a "linear metal". Something so fundamental is bound to happen during this transition, because a simple addition of the acid or LEWIS acid on any two points of the conjugated chain would have no other effect otherwise, than to shorten this chain and should therefore shift the absorption towards shorter wave-lengths, while in reality they shift a long way in the opposite direction. The force which makes the localized electrons transgress their barriers would be provided by the polarizing effect of the protons of strong acids or complex LEWIS acids upon the conjugated system. (It is likely, that the pure LEWIS acids without complexing co-catalysts as *e. g.* acids or acid chlorides do not convert orange polyenes into blue ones [12], just as they are ineffective in forming π -complexes with aromatic hydrocarbons [13].) RADULESCU [14] ascribed a series of three-electron bonds to conjugated systems instead of the alternating two and four electron bonds, and it is easy to see that in such cases one electron always remains unpaired, belonging to the whole system



as such. This formal solution of the problem was supported by chemical evidence from R. KUHN [23] who found that two different ring systems connected through a conjugated chain give the same compound, irrespective of the fact whether the double bonds begin on one side of the chain or on the other. This is real experimental evidence in favour of delocalized, "mesomer" double and simple bonds as postulated by quantum mechanics and may be well represented by RADULESCU's formalism :



The delocalized electrons could be the cause of metallic reflection. As a matter of fact the solid compound (or compounds?) derived from carotene and perchloric acid, to be described later, show a golden metallic lustre in solid state, while giving blue solutions of extraordinary high extinction in organic solvents. If we succeed in preparing such "blue" compounds pure in the solid state (our perchlorate always contained free perchloric acid) it would be worth while to examine their dielectric properties to form an idea of their polarizabilities and investigate their electric resistance depending on the temperature from which the energy necessary for the transition of an electron to an adjacent molecule can be deduced [15]. The freely moving electrons could also be considered as being occasionally in such a state where their spins are uncoupled, giving rise to paramagnetism similar to the paramagnetism of metals. A preliminary measurement with a magnetic balance and with the resonance method — for

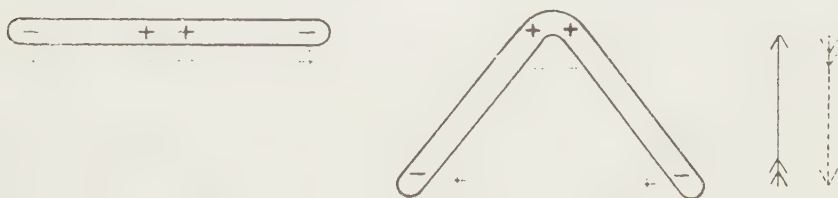


Fig. 1

which I am greatly indebted to Mr. P. HEDWIG, — showed no momentum of the order to be expected for free organic radicals on our carotene- HClO_4 solid; whether momenta of other magnitude could have been observed was not examined.

I wish to discuss one last point in relation with carotenoid spectra, because a new way of approach may eventually lead out of an impass here. PAULING [16] has interpreted the so called "cis peak", a maximum at about $350 \text{ m}\mu$, in these spectra, as due to a symmetrical oscillation of electrons along the bent chain of cis-isomers. Symmetry forbids light emission of this oscillation if the chain is straight, but in bent chains of cis-isomers an alternating dipole momentum and thus light absorption arises in a direction perpendicular to the main molecule axis (Fig. 1). This axis is the direction of the asymmetrical oscillation which generates the visible spectrum. W. KUHN [17] bleached a polystyrene film containing carotenoids with polarized light and expected to find the resulting dichroism of the visible band to be parallel to the bleaching light, whereas the cis-peak band should have bleached in the perpendicular direction if the above hypothesis was valid. As a matter of fact the cis-peak bleached in the plane of polarization of the incident light too. KUHN and LANDOLT [18] try to explain this contradiction to the simple hypothesis of PAULING by the

assumption, that the orienting vectors for the absorption of different wave-lengths are at different angles to the chain on different portions thereof. We think it could be possible to stretch the plastic-carotene film at a somewhat elevated temperature and thus impart an orientation to the long-shaped molecules in the stretched direction, in a similar way to the manufacturing of polaroid sheets from iodinated polyvinylalcohol. The dichroism of these stretched sheets at different wave-lengths would give the direction of the electric momenta responsible for the absorption of each wave-length respective to the main axis of the molecule. However, we did not obtain dichroism after stretching films of polystyrene and polythene tinted with carotene in some preliminary experiments.

An extremely interesting piece of information regarding the blue CARR—PRICE compounds of carotene and vitamin A is contained in a paper by BRÜGGE-MANN, KRAUS and TIEWS [19] who examined the extinctions of 10^{-7} molar vitamin A and carotene solutions quantitatively upon addition of various amounts of SbCl_5 and "co-catalyst" in chloroform or HCl solution. They found that the blue colour fully develops after vitamin A has received one mole of SbCl_5 and carotene two moles. Unfortunately they seem to have disregarded this beautiful stoichiometric relation in their subsequent work [4] when they used an enormous excess of LEWIS acid and herewith probably caused the rapid change of extinction mentioned above. The CARR—PRICE spectra are shifted to longer wave-lengths in the order of LEWIS acids: BF_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 corresponding to increasing "polarizing" effect of the metal halides.

A fortunate chance gave us insight into the constitution of the blue carotenoid derivates from an entirely new point of view. We found [20] that these blue compounds derived from carotenoids and strong acids are all of ionic nature so far as they are dissolved in the acid phase and not in organic solvents immiscible with water. This is an extension into the realm of the "blue compounds" of WASSERMANN's above mentioned [22] finding of conductivity in benzene solutions of carotene and acids. The results of our experiments, which will subsequently be described, can be summarized as follows. A series of strong acids give with carotenoids, even with β -carotene, blue coloured products, if we find suitable solvents to dissolve the acids as well as the carotene. The blue, respectively, green or violet colour migrated in all cases in the electric field. Its direction was oriented towards the cathode if the concentration of the acid in the solution was low and/or not much time had elapsed since the beginning of the reaction. In the course of the colour changes, after a period had elapsed, the migration sometimes became anodic, especially if the acid in question was polybasic. This could have been explained by assuming that addition of the polybasic acid had taken place on a double bond or on two not adjacent sites of the system and the remaining basicity of the acid changed the whole compound into an anion. However, concentrated perchloric acid also gave a blue anion with β -carotene. This anion can not be explained by polybasicity,

Neither is it probable, that carotene suffered oxidation from the perchloric acid, because oxidation with traces of nitrous acid in a concentrated aqueous trichloroacetic solution did not change the cationic mobility of the blue carotene compound. At present, there remains no other explanation, than that the conjugated chain not only acts as an electron donor *e. g.* towards a proton or a LEWIS acid, but can also act as an acceptor against anions, and the individual circumstances determine which of the two actions dominate. This assumption is not so improbable theoretically, as it seems to be on first sight. Mobile π -electrons accumulate on certain parts of the conjugated system and act as donors in these places. By necessity, they are missing at other sites of the chain, on the sites they came from. These sites can act as acceptors in their turn. Experiments of R. KUHN [21] have shown that polyenes in absolutely dry ether react with sodium or lithium metal to yield dark coloured, scarcely soluble products, which, on reaction with water, exchange the alkali metal with hydrogen. A reaction with an alkali metal certainly means an acceptance of electrons, thus the ambivalent nature of conjugated chains seems to have been established before-hand.

The primary reaction of a carotenoid with a strong acid seems thus to be the addition of one or more protons and the formation of a positive ion. This is what we can experience if we use small amounts of acid, and observe the beginning of their reaction. Later on, especially if very much acid was present, the consecutive additions may take place as described above in connection with colour changes and multiple products. In course of these subsequent reactions anions also arise, and until we know more about them, we can only tentatively explain them in the manner set forth above.

It is very tempting now to ascribe the whole difference between the orange and the blue compounds, as one between uncharged molecules and ions. However, caution is needed. We found, that the blue product formed from carotene by the classical CARR—PRICE reagent did not migrate in chloroform solution in an electric field. Neither did the blue benzene solution of carotene-perchlorate mentioned above. (This was the first lipophilic derivate of a carotenoid and a strong acid.) It is of course possible, that the blue compounds are "salts" but they do not dissociate in organic solvents. But the fact that the primary product of carotene in benzene shaken with a 70% aqueous HClO_4 solution only yields a blue benzene layer, leaving the acid uncoloured, contradicts the assumption that it is a salt. There must be some other fundamental difference between orange and blue compounds than that the latter are ionic, though they are ionic in many cases. We do not yet know the nature of this fundamental structural difference. The hypothesis ascribing this to the transition from localized double-bond π -electrons into delocalized electrons of a linear metal is not confirmed as yet, moreover it will probably not be endorsed by physicists who are in favour of delocalized electrons already in the orange polyenes them-

selves.* The problem we had set out to solve, is still obscure. But I hope it was worth while to discuss it from different points of view, especially because the experiments which we are about to describe have brought new results, in some cases, indeed very unexpected new ones.

Experimental

Action of sulphuric acid on β -carotene [8]

A concentrated solution of β -carotene in benzene and a great excess of $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were separately cooled with ice and then shaken together in an atmosphere of carbon dioxide until the yellow or green colour became deep blue. Some blue solid formed. Shortly after the

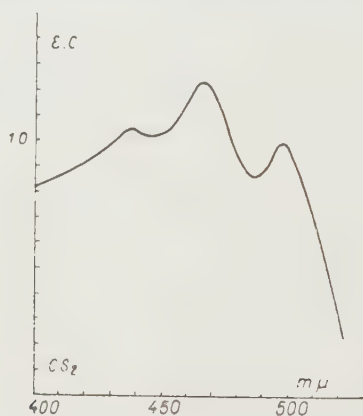


Fig. 2

mixture was stirred with fine ice the blue compound decomposed and went over into the benzene phase. This yellow-brown solution was separated, washed free of acid, dried with sodium sulphate, and evaporated to dryness under reduced pressure.

The residue was taken up in a few ml of benzene and chromatographed on a 4×25 cm hydrated-lime column with petroleum ether (*n. p.*: $60-70^\circ\text{C}$). Most of the material remained on top of the column, only a yellow band began to develop and move downwards. We changed over to benzene and proceeded: some new zones began to form and followed the yellow one. At the end a considerable part of the material was still on top of the column; it was red-brown. Below it there followed a thin ochre zone between 2–4 mm, then another deep yellow-ochre at 5–10 mm, a red one at 14–52 mm, a yellow at 145–160 mm, and the original yellow zone between 210–230 mm. The zones were eluted with benzene-methanol and evaporated to dryness under reduced pressure. All were epiphasic in the phase test between petroleum-ether and aqueous metanol, in spite of the fact that the top zone adhered so strongly to the lime that it was not eluted even with ethylether, only after the lime was dissolved in hydrochloric acid; a very remarkable phenomenon.

None of the zones showed the spectrum of β -carotene. As a matter of fact, only the lowest zone showed a carotenoid spectrum at all in the visible region: its maxima in CS_2 were at 498, 467 and 438 $m\mu$, respectively. The others only showed a decreasing extinction from

* We began, together with Mrs. BÁRÁNY, to measure diffusion constants of these blue compounds in solution. Preliminary results seemed to speak for a considerable degree of association of the molecules, substantiating a remark set forth by the late Prof. J. VÁNDOR at the Szeged meeting of the Society of Hungarian Chemists.

the violet end of the spectra. The above mentioned maxima correspond to a carotenoid with 10 conjugated double bonds, that is by one less than in β -carotene. This may have been due to sulphuric acid attached to a terminal double bond or in ω , ω' -position to β -carotene and perhaps yielding the corresponding oxy-compound on hydrolysis. The material was neither sufficient, nor pure enough to crystallize.

The experiment was repeated with 140 mg of β -carotene, reducing the time of reaction to three minutes before adding ice. Chromatography was carried out on a composite column of saccharose, calcium carbonate and hydrated lime, one below the other. The material was dissolved in benzene-petroleum ether 1:2 and developed with the same mixture. Sugar did not retain appreciable quantities of material. Zones began to separate in the calcium carbonate layer which retained an ochre-brown zone at its upper end. The rest gradually passed into the lime column where, finally, there was a 1 mm thick red zone at 6 mm below its top level, followed by a 60 mm broad greyish brown interzone, then by an 50 mm dark yellow and finally by a 70 mm yellow one. The zones did not separate distinctly from each other. They were eluted, dried and evaporated to dryness under reduced pressure. It was attempted to crystallize them from methanol-benzene, but only the two lowest zones yielded some rather unseemly crystals.

We were interested to see the concentrated sulphuric acid test with the separate fractions of material that had already once been through the acid. Upon shaking the benzene solution of the top zone with concentrated sulphuric acid, the latter became violet, later turning pink. The red and greyish-brown zones from the lime column, however, yielded a blue product with sulphuric acid which was soluble in benzene and left the acid uncoloured below. A similar case has been described above with β -carotene and HClO_4 , it seems to be absolutely unprecedented, and we have already discussed its implications.

The spectra of these zones were established with a Beckmann spectrophotometer, however, this time measurements were extended into the ultraviolet, using pentane as a solvent for this purpose. Only the uppermost (CaCO_3) zone did not dissolve in pentane. All zones gave carotenoid spectra in the near ultraviolet. The four zones of the lime column gave maxima with identical positions but different relative extinction. They had a faint maximum at 426 $m\mu$, three strong maxima at 400, 375 and 345 $m\mu$, respectively, and a very faint one at about 305 $m\mu$. The self absorption of CS_2 only permitted measurement down to 370 $m\mu$ in that solvent, the maxima in it were shifted by 25–30 $m\mu$ towards the longer wave-lengths. The only maximum that was observable in the CS_2 solution of the CaCO_3 zone, which did not dissolve in pentane, lay at 410 $m\mu$.

It is certain that our fractions were not pure, and we shall have to repeat and refine these preliminary experiments under more favourable conditions, with more carotene. This is now possible, by a generous gift of 20 g synthetic all-trans- β -carotene, from the Hoffmann La Roche Co., to whom I am greatly indebted for this invaluable aid.

Action of perchloric acid on β -carotene

A dilute benzene solution of carotene turned blue on shaking with perchloric acid, leaving the subjacent acid layer uncoloured. After prolonged shaking the acid layer also acquired some colour. If the solution was more concentrated, a solid separated from the benzene phase, first as a skin on the surface of the solution and then at the interface and glass boundaries. It looked bronze as long as it was in the blue solution, turning gold coloured after filtration. The concentrated benzene solution was green. Perchloric acid has to be 67–70% strong to give the reaction; 60% is too weak. 67%–70% solutions were applied in the present tests.

The precipitate from benzene or petroleum ether always enclosed perchloric acid; on suction the last drops were always a colourless acid and not a coloured solvent. Attempts to prepare this solid free of perchloric acid failed; it would have been necessary to wash out acid with an appropriate solvent but polar acceptor solvents of this type always decomposed the blue compound.

It was tried to establish the stoichiometric relations necessary to form the blue compound. For this purpose perchloric acid was dissolved in acetic anhydride in order to bind its water content. One had to use anhydride in excess, 0.70 ml for each 1.65 ml HClO_4 to arrive at a homogeneous solution with 5 ml 5% carotene in benzene. This 1:1 mole mixture was olive-green and remained so even on standing. Successive doses of 1 mole perchloric acid in acetic anhydride, each, changed the colour ranging in all shades of green, eventually arriving to the usual peacock-blue colour which did not visibly change on addition of further excess acid. However, this colour was only arrived at, when 30 moles of perchloric acid had been added to 1 mole of carotene; a relation that can hardly be explained stoichiometrically, but only

as a result of mass action or increased velocity of formation. At the stage of 3–10 moles a solid precipitate was formed which mostly dissolved again on increasing the volume with further amounts of reagent. This blue solution was decomposed with ice-water, the yellow-brown products separated in the usual way. Chromatography on a 3×30 cm hydrated-lime column by petroleum ether was attempted, but did not work; a mixture of the latter with benzene in a 2 : 1 ratio, gave good results. Two yellow fractions could be eluted with this solvent from the column. The rest was further developed with pure benzene, and yielded one more yellow fraction. At last we changed to chloroform which moved the resting top layer of the material through the column, it was gathered in two portions. The material in the different eluates was isolated in the usual manner. All fractions were epiphasic in the benzene-methanol phase test and all gave purple to blue colour reactions with concentrated sulphuric acid; the coloured phase being sulphuric acid.

The spectra of these fractions in *n*-heptane were interesting in so far as the fractions which were most strongly adsorbed had their absorption maxima furthest within the visible spectrum, contrary to the experiments with sulphuric acid described above, and also contrary to those with perchloric acid without acetic anhydride, to be described later on. This can be readily explained by assuming that the blue addition products of carotene and acids are decomposed with water to form hydroxy compounds, whereas probably the acetylated compounds were formed in the acetic anhydride solution. The more double bonds are lost, the higher is the number of the substituents. But while the adsorptive strength of the hydroxy groups is greater than that of the double bonds they were formed on, that of the acetylated hydroxyls is less. Thus while the acetyl compounds are held on the column downwards with decreasing number of added acetyl groups and increasing number of double bonds, the opposite happens to the simply hydroxylated compounds. In the latter case the effects of the created hydroxyls outweigh those of the occupied double bonds, while in the former the double bonds determine the sequence on the column. May be this method of working with acetyl compounds should even be preferred in chromatographic separation. The absorption maxima were as follows. Those of the most strongly adsorbed material which was eluted with chloroform: 440 and 415 $m\mu$ with shoulders at 465 and 380 $m\mu$. Those of the benzene fraction at 402 and 380 $m\mu$. Those of the second petroleum-ether-benzene fraction were nearly the same, 402 and 378 $m\mu$. The least adsorbed fraction which was most easily eluted with the mixture had maxima at 300 and 250 (?) $m\mu$ with a shoulder at 335 $m\mu$, rapidly falling at increasing wave-lengths. All absorption curves rise strongly below 300 $m\mu$ and something like a *cis*-peak at 330 $m\mu$ can be seen on the graph of the chloroform-soluble material.

Several experiments were also carried out by directly decomposing the blue solid product of HClO_4 and carotene with water. Several ways of chromatographic separation were explored, e. g. the dilution of hydrated lime with celite to ensure a more rapid flow of the liquid. The strength of the developer had to be varied between extreme limits from petroleum ether with a very low boiling point to mixtures benzene—methanol. It was interesting that light fractions of petroleum ether separated zones which coalesced if higher fractions were used for development. (E. g. b. p. $25-10^\circ \text{C}$ as against $50-60^\circ$). In the first chromatogram the main fractions were roughly separated by successive elutions with petroleum ether, benzene, benzene + 3% methanol, benzene — 10% methanol. These fractions were subjected to rechromatography with appropriate solvents. Our main attention centered around the first group, which already moved with petroleum ether. When rechromatographed with low boiling point petroleum ether on a lime-celite column this fraction was split up into the following zones, from the bottom towards the top of the column: dark yellow 15 mm, yellow interzone 10 mm, yellow zone 12 mm, red-orange 6 mm, yellow interzone 5 mm, yellow zone 10 mm. The first of these two crystallized from benzene methanol or even absolute ethylalcohol. However, the crystals melted very low and unsharply, and their subsequent recrystallization or rechromatography had no definite end, a series of zones again reappeared. This might have been simply due to impurity, but also to *cis-trans* isomerism as known in carotenoid chemistry. The experiments should be repeated on the basis of the facts known from these tentative investigations, using more material, working up the interesting fractions much more quickly and exposing them as little as possible to heat and air. The spectrum of the least adsorbed, crystallizing fraction is shown in Fig. 3 beside a spectrum of a dehydrocarotene isomer of ZECHMEISTER, just to show the similarity of type, including the *cis*-peak. If one takes the central maximum for the second maximum of a tridentite carotenoid spectrum and the two shoulders for the other two, one arrives at a probable length of 10 conjugated double bonds, as in the case above with sulphuric acid. In *n*-heptane the maximum was at 440 $m\mu$ with shoulders at 400 and 467 $m\mu$ and *cis*-peak at 330 $m\mu$. The second lowest fraction had a peak at 400 $m\mu$ with shoulder at 422 $m\mu$ and a higher *cis*-peak at 330 $m\mu$. Already the next fraction had no maxima at all in the visible and the *cis*-peak region, only one at 270 $m\mu$ in heptane, respectively, 280 $m\mu$ in chloroform.

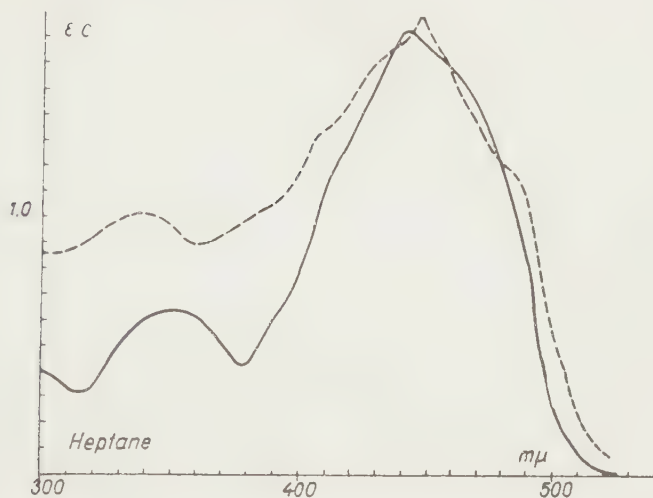


Fig. 3. — Neo-B-dehydrocarotene I (ZECHMEISTER)
 ----- First fraction from hydrolyzed HClO₄ compound

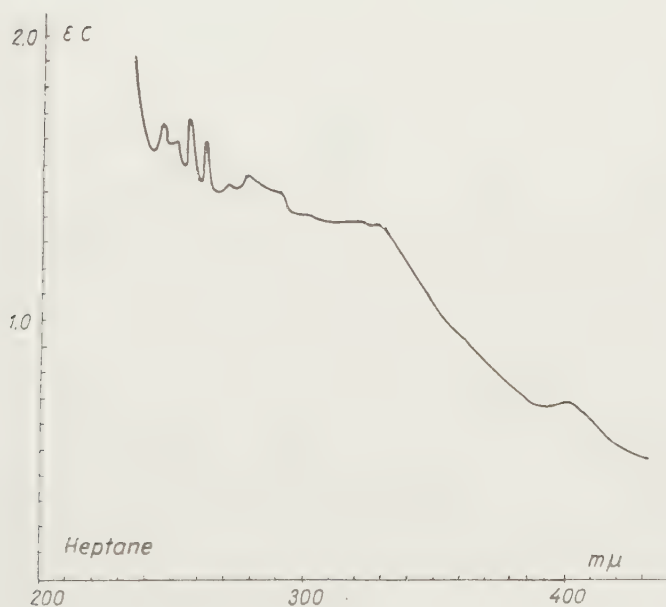


Fig. 4

There followed a fraction of a totally different nature, having maxima in chloroform at 435, 405, 340 and 285 $m\mu$ and a shoulder at 455 $m\mu$. The probable explanation is that the foregoing fraction contained only one hydroxyl group, somewhere in the middle of the chain, thus giving rise to two short conjugated systems with maxima in the ultraviolet. This next zone was probably more strongly adsorbed, because it contained more hydroxyl groups, but these must have been at the ends of the chain leaving a long middle portion intact. A somewhat

similar sequence followed in the two next, not too well separated zones. The lower one had only one shoulder at 280 $m\mu$ while the higher one showed a very indistinct maximum at 405 $m\mu$, a shoulder at 340 $m\mu$ and a maximum at 285 $m\mu$. The above explanation may be repeated also here. Thus, from the position on the column, on one hand, and from the spectra on the other, one can form an idea about the number and position of the substituents which interrupt or shorten the primary conjugated chain. Obviously, isolation and analysis will have to follow these interpretations.

Rechromatography of the material which was eluted with benzene from the first chromatogram yielded some fractions which were probably identical with the ones described above and were present as a contamination. An orange and a yellow fraction followed on elution with carbon tetrachloride and the rest came down with 20% methanol in benzene. Peaks at 255 and 262 $m\mu$ are characteristic of these fractions which are certainly not yet homogeneous. Fig. 4 is a spectrum of the top zone material when extracted with *n*-heptane; not the whole of the material was soluble in this solvent. The fine structure, from which the mentioned two maxima are the most common, is similar as found for polyenes with short conjugated chains in the ultraviolet. It must be kept in mind, that a cleavage of conjugation somewhere along the chain not necessarily occurs at its center and therefore at least two shorter conjugated chains are formed which have not the same length in general. Therefore the spectrum of such a molecule must consist of superposed spectral maxima from each conjugated part of the molecule, giving a more confused picture than a simple polyene. The material which was adsorbed most strongly, respectively, which was least soluble in heptane from the top fraction, did not even show this fine structure in the medium ultraviolet.

Ionic migration of compounds from β -carotene and strong acids

We had to modify our apparatus described in our first publication [7] because the colour level would not keep a stable equilibrium in our inverted V tube. There may have been tectonic displacements in Budapest at that time, which was shortly before a medium sized earthquake

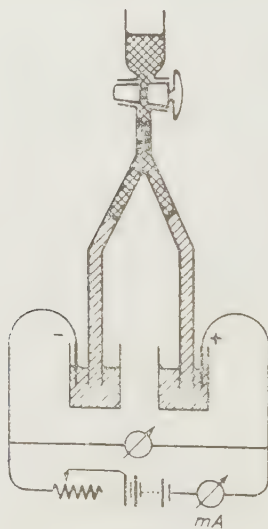


Fig. 5

occurred. Thus, quite minimal level displacements in the beakers appeared naturally magnified by a factor equal to the ratio of cross sections of the beaker and the tube. Therefore, we replaced the beakers with short vessels of 14 mm internal diameter and used thin platinum wire electrodes to minimize any volume effect caused by their immersion (Fig. 5). It was necessary to immerse them midway between the inner and outside glass tubes to minimize volume changes caused by capillary suction between wire and glass. Only those experiments were taken as valid, in

which the direction of migration was reversed after reversal of current. As already mentioned, the sign and therefore *a fortiori*, the velocity of migration was apt to change with time, parallel to the described colour changes. Therefore, the numerical values of the ionic mobilities are much less important than the fact that there are ions at all in these solutions.

Hydrogen chloride was first used as a concentrated solution of the gas in glacial acetic acid. A drop of benzene containing β -carotene dissolved herein with grass-green colour which slowly turned blue, in the absence of air, and reverted to yellow in its presence. The blue colour moved to the cathode but it faded at the same time, so that precise observation was difficult. Addition of 10% concentrated aqueous hydrochloric acid to the glacial acetic acid solution of hydrochloric acid made the carotene immediately dissolve to a deep green, and later to a blue-green solution. This, containing 4% benzene formed the upper layer in the inverted V-tube, floating above the same mixture without carotene and benzene. The colour moved to the cathode at 3 V/cm with a velocity of about 5 mm/hour. Later on, the velocity decreased and the colour changed through violet towards brown.

In order to ascertain the role of some traces of water which might have been present in acetic acid, water was eliminated by adding 10% acetic anhydride to the above solution. Instead of turning green, the colour of carotene only changed to brown orange, proving that water had indeed something to do with this reaction. However, in the absence of air, also this solution turned blue and though the colour was not stable enough to make sure of the effect, it seemed to migrate towards the cathode, too. The role of water and oxygen in these reactions will certainly deserve attention in the future.

A concentrated aqueous solution of trichloroacetic acid dissolved carotene giving a deep blue solution and the colour remained blue for days. It migrated to the cathode 1 mm/hour at 3 V/cm and returned with the same velocity on reversal of the field. Admixture of 1:2 volumes isobutylic alcohol to the solvent changed the colour to dark green without affecting the cationic mobility. A trace of NaNO_2 was added to the solution in water to slightly oxidize the carotene. The colour changed to olive-green, but the cationic mobility remained unaltered.

A drop of benzene containing β -carotene and diluted with 0.5 ml glacial acetic acid or butyl alcohol gave two layers on addition of 2 ml of concentrated formic acid: the upper light orange, the lower light blue. Addition of 10% water did not change the blue colour. The blue zone moved towards the cathode in both solutions with about 30 mm/hour in acetic acid and 10 mm/hour in butyl alcohol at 3 V/cm. There appears to be at least a second coloured compound in solution, because there remains a stationary faint grey-blue tint in the same zone from where the bulk of the blue carotenoid has distinctly moved away.

The reaction with perchloric acid, remarkable in more than one aspect, has already been described. The lipophilic, benzene-soluble blue compound failed to migrate during 19 hours at a field strength of 25 V/cm.

This lipophilic blue compound or another derived from it could be transferred at least partially to the aqueous layer, with prolonged shaking or by homogenization of the two layers with acetic acid or butyl alcohol and again separating them by adding more perchloric acid. The blue compound in this aqueous solution containing strong perchloric acid moved about 1.5 mm/hour towards the anode (!) at 1 V/cm.

However, the result was quite different if the concentration of perchloric acid was weak in either the acetic acid or the butyl alcohol solution. 5% by volume of it was sufficient to yield deep blue solutions with carotene in acetic acid and the colour moved to the cathode at a rate of about 1.5 mm/hour at 4 V/cm. The same rate of cationic mobility was observed in butyl alcohol containing 20% by volume of 67% perchloric acid. There were some signs that the direction of migration changed to anionic for a small fraction of the blue compound and elaborate experiments confirmed this presumption. At this stage of the experiment, some five hours after its beginning, a dark blue zone moved to the cathode and a light blue one to the anode.

Phosphoric acid gave a blue-green colour reaction with β -carotene in butyl alcohol. The reaction proceeded slowly, it took a couple of minutes to evolve the full colour in an 1:1 mixture of 90% aqueous H_3PO_4 in isobutyl alcohol. This coloured compound moved to the anode at a rate of about 1 mm/hour at 3 V/cm. No appreciable colour reaction was observed in acetic acid.

Sulphuric acid was the reagent used in our first communication [7] and it proved to be among the less characteristic ones. If about 20% by volume of methanol was again used in making the blue solution float above the same sulphuric acid, the zone moved again towards the anode at a rate of about 0.3–1.0 mm/hour at a field-strength of 1 V/cm. The rate of movement seemed to be somewhat greater in $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ than in $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. It also seemed to depend on the length of time that had elapsed since the beginning of the experiment, being somewhat greater after a few hours when the colour turned through violet towards brown. If instead of methanol a trace of water was used to make the coloured solution less heavy than

the subjacent colourless layer, a rather indistinct cathodic mobility was at first observed in some cases, and a distinct anodic one, especially in the later, brown-violet phase of the reaction.

Again as in the case of perchloric acid, dilute acid caused cationic behaviour. Thus 2.5% by volume of sulphuric acid in glacial acetic acid gave a blue solution with carotene and this blue colour distinctly moved to the cathode, with a mobility of about 2 mm/hour at a field strength of 3 V/cm. Thus it seems as if the primary product of the reaction, the product which arises at low acid concentration and at the beginning of the reaction, would be a cation also in this case.

In the light of these new experiments, it does not seem to be necessary to invoke oxonium ions of carotene-epoxides as an explanation of their cationic behaviour [7]. On the contrary, it is proved that β -carotene, with no oxygen in its molecule, gives rise to a series of cations and anions, depending upon the experimental conditions, and it is evident that the ionic nature of these hydrophilic blue compounds is one of their characteristic properties.

This work has been made possible by a grant from the Hungarian Academy of Science which is gratefully acknowledged. I am also greatly indebted to the Hofmann La Roche Co., Basel for the gift of pure β -carotene. It would not have been possible for me to carry out my experiments had I not received the most cordial hospitality of Prof. G. SCHAY and Prof. Z. CSÜRÖS in their departments. Very valuable help was also received from Mr. G. SZÉKELY, Mr. ZS. DUSZA, Dr. E. PUNGOR, Miss I. KONKOLY-THÉGE and Dr. L. MÁZOR. I wish to express my deepest gratitude to them all.

SUMMARY

The physical and chemical properties of the blue compounds formed from polyenes and acids or LEWIS acids are discussed. Their probable inhomogeneity and instability is explained by simultaneous and successive attack of the reagent on different sites of the chain. Some aspects of their spectra are discussed. Decomposition products of e. g. the blue carotene compounds with water do not contain any more carotene, but probably consist of a mixture of hydroxylated carotenoids, certainly with very different conjugated chain-length, as revealed by their spectra. A new sort of lipophilic blue acid-carotenoid compounds is described, together with hitherto undescribed acid compounds of β -carotene. On electrolysis of the blue acid solutions which are miscible with water the blue compounds migrate in an electric field. The primary products seem to be the cations, but anions are also observed and explanations are sought for their existence.

LITERATURE

1. e. g. R. KUHN, A. WINTERSTEIN: *Helv. Chim. Acta* **11**, 87, 116 (1928).
2. R. WILLSTÄTTER, H. J. PAGE: *Ann.* **404**, 256 (1914).
3. H. v. EULER, H. WILLSTÄDT: *Arkiv Kemi. Miner. Geolog. Abt. B.* **10**, Nr. 9, page 1–6. (1929) Stockholm. — *Chem. Zentr.* **1929**, II, 2052.
4. W. KRAUSS, H. GRUND: *Z. Elektrochemie* **58**, 142, 776 (1954); **59**, 872 (1955).
5. R. KUHN, A. WINTERSTEIN: *Helv. Chim. Acta* **11**, 87, 144 (1928).
6. L. ZECHMEISTER: *Experientia* **10**, 1 (1954).
L. WALLCAVE, J. LEEMANN, L. ZECHMEISTER: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **39**, 604 (1953).
L. WALLCAVE, L. ZECHMEISTER: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4495 (1953).
7. F. KÖRÖSY: *Experientia* **11**, 342 (1955); *Magyar Kémiai Foly.* **61**, 155 (1955).
8. F. KÖRÖSY: *Experientia* **12**, 374 (1956).
9. H. KUHN: e. g. *Chimia* **9**, 237 (1955); *Helv. Chim. Acta* **31**, 1308 (1948); **34**, 1441, 2371 (1951).
10. P. MEUNIER: *Bull. Soc. Chim.* **73**, 77 (1946).
11. W. KUHN: *Helv. Chim. Acta* **31**, 1780 (1948).
12. W. KRAUSS, H. GRUND: *Naturwiss.* **33**, 562 (1951).
13. H. LUTHER, G. PÖCKELS: *Z. Elektrochemie* **59**, 159 (1955).

14. D. RADULESCU: Ber. **64**, 2223, 2225 (1931).
15. N. RIEHL: Naturwiss. **43**, 145 (1956).
16. L. PAULING: Proc. Acad. Sci. **25**, 577 (1939);
L. ZECHMEISTER, A. L. LE ROSEN, W. A. SCHROEDER, A. POLGAR, L. PAULING: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1940 (1943).
17. W. KUHN: Helv. Chim. Acta. **34**, 1900 (1951).
18. W. KUHN, R. LANDOLT: Helv. Chim. Acta. **34**, 1929 (1951).
19. J. BRÜGGEMANN, W. KRAUSS, J. TIEWES: Ber. **85**, 315 (1952).
20. F. KÖRÖSY: Experientia **12**, 377, 376 (1956).
21. R. KUHN, A. WINTERSTEIN: Helv. Chim. Acta **12**, 493 (1929).
22. A. WASSERMANN: J. Chem. Soc. **1954**, 4329.
23. R. KUHN, A. WINTERSTEIN, G. BALSER: Ber. **63**, 3176 (1930).

BLAUE CAROTINOIDABKÖMMLINGE

F. KÖRÖSY

(Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 11. August 1956

Zusammenfassung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der aus starken Säuren und LEWIS-Säuren mit Polyenen gebildeten blauen Verbindungen werden diskutiert. Ihre vermutliche Inhomogenität und ihre Instabilität wird dadurch erklärt, daß das Reagens die Kette gleichzeitig und nacheinander auf verschiedenen und mehreren Stellen angreift. Einige Gesichtspunkte ihrer Spektren werden erörtert. Die mit Wasser erhältlichen Zersetzungsprodukte z. B. des Carotins enthalten kein Carotin mehr, sondern bestehen aus einem Gemisch wahrscheinlich hydroxylierter Carotinoide, deren konjugierte Kettenlänge sicher sehr unterschiedlich lang ist; wie dies aus den Spektren zu ersehen ist. Es wird eine neue Gruppe lipophiler blauer Säure-Carotinoide Verbindungen, sowie eine Reihe bisher unbekannter β -Carotin Säureverbindungen beschrieben. Während der Elektrolyse wandern die blauen Verbindungen — in mit Wasser mischbaren Lösungen — im Felde, und zwar scheinen die Primärprodukte Kationen zu sein. Es wurden jedoch auch Anionen festgestellt und es wird versucht ihre Existenz zu erklären.

СИНИЕ ДЕРИВАТЫ КАРОТИНОИДОВ

Ф. КЁРЁШИ

(Институт физической химии, Политехнического университета, Будапешт)

Поступило 11 августа 1956 г.

Резюме

Изложены физические и химические свойства синих соединений, полученных из полиенов кислот Льюиса. Их вероятная неомогенность и неустойчивость объясняются тем, что разные места цепи атакуются реактивом одновременно многократно. Изложены также и некоторые свойства спектров указанных соединений. Спектры показывают, что среди продуктов расщепления указанных соединений каротина не существует неизменного каротина. Они состоят, по всей вероятности, из каротиноидов, содержащих гидроксильные, сопряженные цепи которых имеют разные длины (как это видно из их спектров).

Описан один не открытый до сих пор линофильный сорт соединений кислотно-каротиноидов, а также изложены еще не описанные кислотно-соединения β -каротина. При электролизе синих, смешивающихся с водой растворов синий соединения двигаются в электрическом поле. По всей вероятности, первичные продукты являются катионами, но также были наблюдаемы анионы и сделана попытка для объяснения их существования.

Prof. Dr. Ferenc KÖRÖSY Haifa, Carmel, Ein Gedi Str. 4, Israel.

ÜBER DIE KATALYTISCHE WIRKUNG DER KUPFER-KOMPLEXE AUF DIE ZERSETZUNGSGESCHWINDIGKEIT DES GLYKOKOLLS

J. NYILASI

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 17. September 1956*

Durch Prüfung der mit verschiedenen Mengen Kupfer hergestellten Glykokoll-Komplexe [1] wurde festgestellt, daß die Abspaltungsgeschwindigkeit der Ammoniaks zum großen Teil von dem Verhältnis Glykokoll-Kupfer abhängt, außerdem davon, in welchem Maße die Gemenge mit Sauerstoff in Berührung kommen. Die Geschwindigkeit der Desamination ändert sich — wenn für genügende Menge Sauerstoff mittels Luftzufuhr gesorgt wird — mit der Verminderung des Metallgehaltes im Sinne einer Maximumkurve; das Maximum zeigt sich an der Stelle, wo 1/30 Atomgewichtsbruchteil Kupfer auf 1 Mol Glykokoll fällt. Bei solcher Zusammensetzung kann das Kupfer durch das Glykokoll in einem alkalischen Medium auch bei 100° C in Komplexform dauernd in Lösung gehalten werden. Den Mechanismus der Desamination betreffend spielt die Komplexbildung wahrscheinlich eine große Rolle.

Im Besitze obiger Erfahrungen schien es lohnend, näher zu prüfen, in welchem Maße die nachstehend erwähnten fremden, komplexbildenden Substanzen die mit Ammoniakabspaltung verbundene Zersetzung des Glykokolls beeinflussen. Die verwendeten Substanzen waren von analysenreiner bzw. reinsten Qualität.

Zwei- und mehrwertige Alkohole: Äthylenglykol; Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Glycerin, Meso-Erythrit.

Dicarbonsäuren: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure.

Oxycarbonsäuren: DL-Apfelsäure, DL-Weinsäure, Zitronensäure.

Kohlenhydrate: D-Glukose, (Ascorbinsäure), Saccharose, Maltose.

Zweiwertige Phenole: Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon.

Aromatische Carbonsäuren mit Hydroxylgruppen: Salicylsäure, Protokatechusäure; DL-Mandelsäure.

Andere Verbindungen: EDTA (Komplexon-III), Gelatine (Gelita Gold).

Die Konzentration des Glykokolls war in allen Gemengen 1%, und der Gehalt an NaOH war 1n. Der Metallgehalt wurde so gewählt, daß 1/2, 1/4, 1/6, 1/8, 1/10, 1/20, 1/30 bzw. 1/40 Atomgewichtsbruchteil Kupfer auf 1 Mol Glykokoll fiel. Von den komplexbildenden Substanzen wurde jeweils eine solche Menge genommen, daß 1 Mol Stoff auf 1 Atomgewicht Kupfer fiel. Bei den Gelatine enthaltenden Gemengen wurde das von LIEBEN und JESSERER [2] angegebene Verhältnis, nämlich 119,2 mg Cu 1g Protein vor Augen gehalten. Bei Herstellung der Komplexlösungen wurden in einen 100 ml Kjeldahlkolben zuerst die Lösungen von Glykokoll und der betreffenden komplexbildenden Substanz gegeben, hienach die berechnete Menge der CuSO_4 .

* Vorgelegt von V. BRUCKNER am 8. November 1957.

Lösung und schließlich die Natronlauge zugefügt. Das Endvolumen der einzelnen Proben betrug 50 ml. Die Kolben wurden mit einem, in einer früheren Mitteilung[1] beschriebenen Aufsatz versehen und danach in ein Wasserbad von 100° C eingestellt. Das während des Durchsaugens von Luft (etwa 20 Lit., St.) freigewordene Ammoniak wurde in 1/70 n H₂SO₄ aufgefangen und der

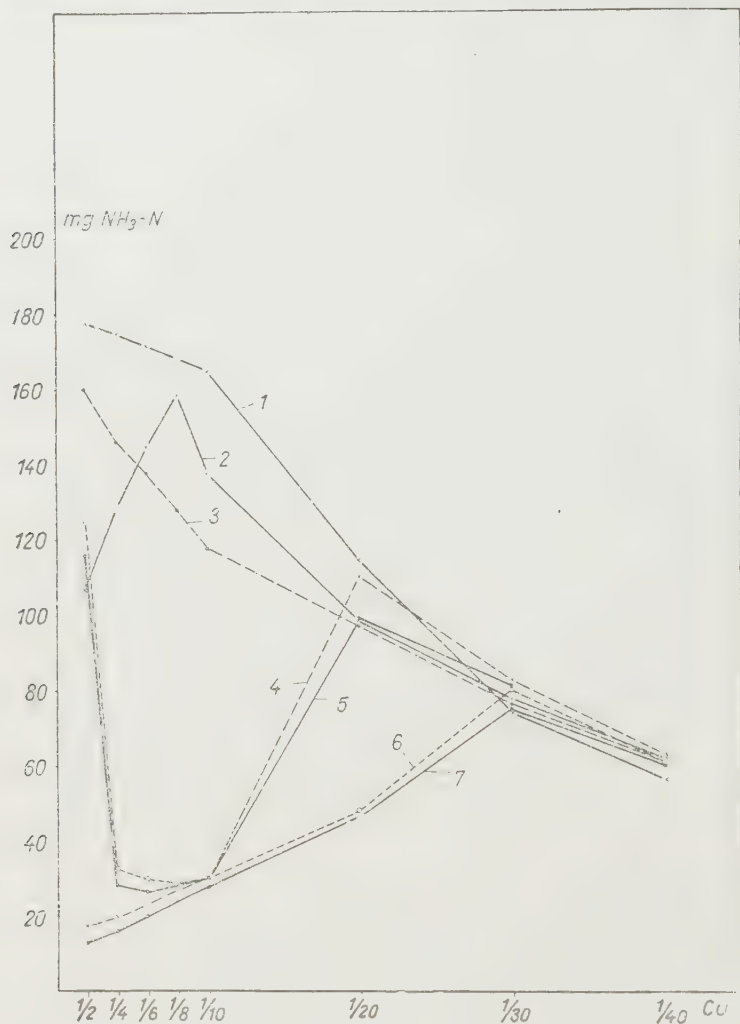


Abb. 1

1: Erythrit, 2: Weinsäure, 3: Glycerin, 4: Äthylenglykol, 5: Zitronensäure, 6: Apfelsäure, 7: Glykokoll-Cu

Säureüberschuß von Zeit zu Zeit zurücktitriert. Die so gewonnenen, auf 1 g Glykokoll bezogenen Ammoniakstickstoffmengen sind in den beigegeführten Abbildungen dargestellt. Zur leichteren Übersicht wurden die den dritten Stundenzeitpunkten entsprechenden Angaben auf Abb. 1—3 graphisch dargestellt. Betreffs der Anwendung von Gelatine sei erwähnt, daß auch die Ammoniakstickstoffmengen mit einer besonderen Meßreihe bestimmt wurden, welche aus den glykokollfreien, sonst aber — wie oben zusammengesetzten — Biuretkomplexen stammten. Die so gewonnenen Werte wurden selbstverständlich von den, bei den zur Bestimmung der katalytischen Desamination des Glykokolls ausgeführten Versuchen gewonnenen Stickstoffwerten abgezogen.

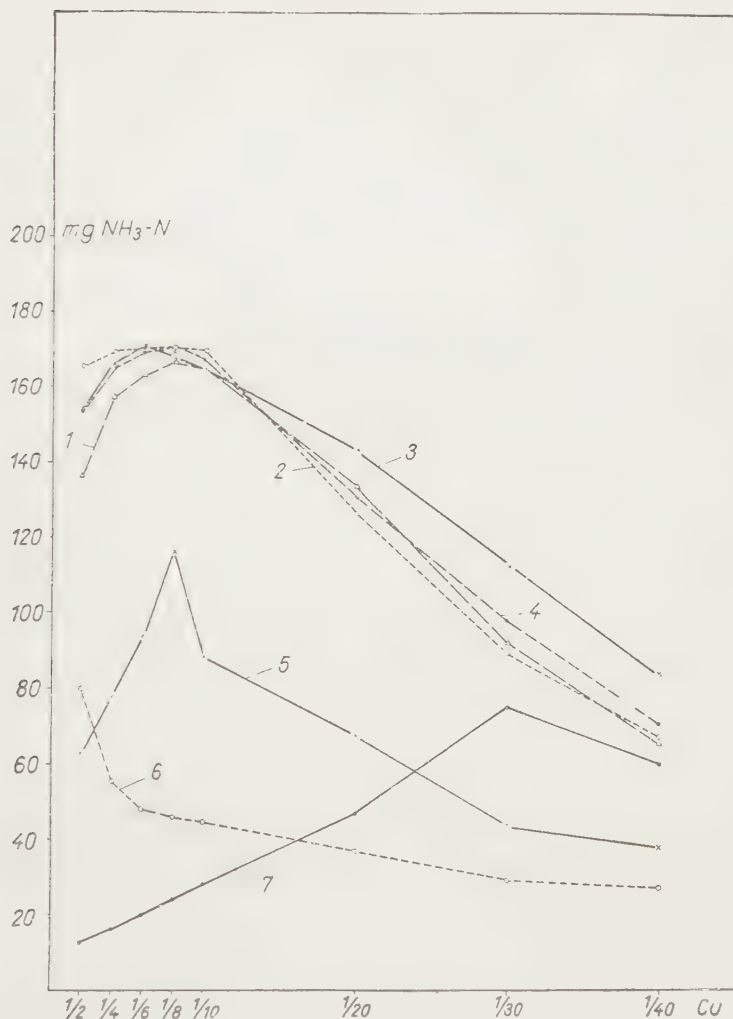


Abb. 2

1 : Maltose, 2 : Saccharose, 3 : Ascorbinsäure, 4 : Glukose, 5 : Komplexon III,
6 : Gelatine, 7 : Glykokoll-Cu

Aus den Daten der Tabellen bzw. Kurven können im allgemeinen nachstehende Folgerungen gezogen werden.

Ein Teil der verwendeten Verbindungen, u. zw. die Dicarbonsäure, das Propandiol-(1,3), weiterhin das Butandiol-(1,4) sind betreffs der Desamination des Glykokoll-Kupferkomplexes praktisch vollkommen wirkungslos. Beim Hydrochinon kann eine ausgeprägte Inhibitorwirkung, die Ammoniakabspaltung betreffend, beobachtet werden.

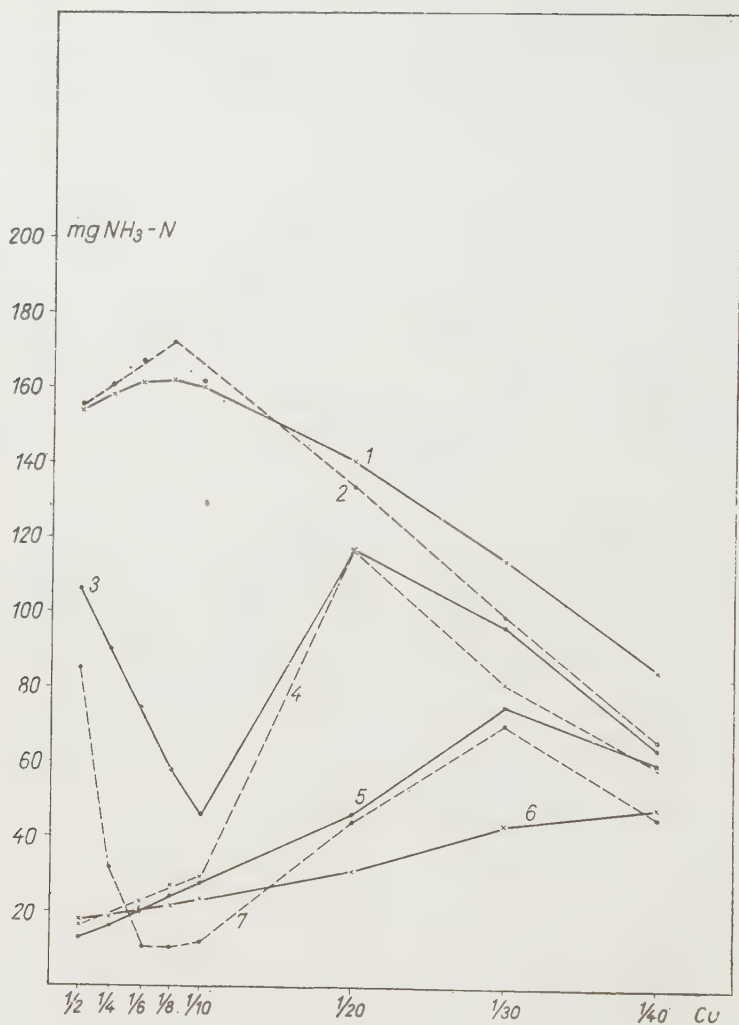


Abb. 3

1: Protokatechusäure, 2: Brenzkatechin, 3: Resorcin, 4: Mandelsäure,
5: Glykokoll-Cu, 6: Hydrochinon, 7: Salicylsäure

Der Gelatine-Biuretkomplex zeigt dieselbe Erscheinung — im Falle kleinerer Kupferkonzentrationen — bei Verwendung von EDTA und teilweise auch von Salicylsäure. Bei den übrigen geprüften Stoffen sind katalytische Wirkungen von verschiedener Größe zu beobachten. Wird der Ablauf der Kurven diesbezüglich näher studiert, so können im allgemeinen drei Fälle unterschieden werden:

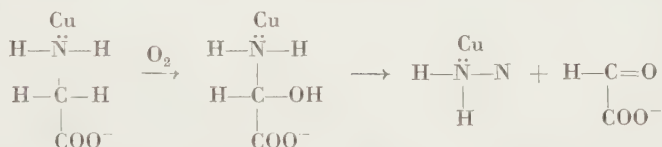
1. Die Größe der Desamination ändert sich mit der Verminderung des Metallgehaltes im Sinne einer Maximumkurve. Dies ist der Fall bei Äthylen-

glykol. Weinsäure, D-Glukose, Ascorbinsäure, Saccharose, Maltose, Brenzkatechin, Protokatechusäure, Mandelsäure und EDTA.

2. Die die Ammoniakstickstoffmengen darstellende Kurve zeigt Maximum und Minimum bei folgenden komplexbildenden Substanzen: Apfelsäure, Zitronensäure, Resorcin und Salicylsäure.

3. Bei den geprüften Kupferkonzentration zeigen die Kurven weder Maximum, noch Minimum: mit Verminderung des Metallgehaltes wird die freiwerdende Menge des Ammoniakstickstoffes immer kleiner. Dies ist der Fall bei Glycerin, Erythrit und Gelatine.

Die Erscheinung, daß die Autoxydation organischer Substrate in Anwesenheit von leicht oxydierbaren Stoffen schneller vor sich geht, ist aus der Literatur schon lange bekannt [3], es hat sich aber bisher zur Erklärung dieser Erscheinung keine einheitliche Theorie gebildet. In welchem Maße die mit der Ammoniakentwicklung zusammenhängende Zersetzung des Glykokolls durch die Anwesenheit der erwähnten Substanzen gefördert werden kann, diesbezüglich muß vor allem auf die den Mechanismus der Desamination des Glykokoll-Kupferkomplexes behandelnde frühere Voraussetzung hingewiesen werden [1]. Nach dieser wird infolge der Elektronenverschiebung die bei der Kuppelung des Aminostickstoffes an das Metall auftritt, die Bindung Stickstoff-Kohle aufgelockert und diese Auflockerung durch den Einbau des Sauerstoffes noch dermaßen gesteigert, daß das Molekül schließlich zerfällt. Die Tatsache, daß



sich die Abspaltungsgeschwindigkeit des Ammoniaks mit der Änderung des Verhältnisses Glykokoll-Kupfer laut einer Maximumkurve ändert und sich die Stelle des Maximums dort befindet, wo $\frac{1}{130}$ Atomgewichtsbruchteil Kupfer auf 1 Mol Glykokoll fällt, weist darauf hin, daß unter den gegebenen Verhältnissen die Komplexbildung, bezogen auf die Desamination, die günstigste ist. Werden auch fremde komplexbildende Substanzen verwendet, dann wird die Stelle des Maximums gegen den höheren (im allgemeinen $1/8$) Metallgehalt verschoben und dabei ist auch die Ammoniakentwicklung bedeutend größer. Dies kann, nach den früheren Beobachtungen von PFEIFFER, OFFERMANN und WERNER [4], weiterhin nach neueren Feststellungen von METZLER, IKAWA, OLIVARD, LONGENECKER und SCHNELL [5], dadurch erklärt werden, daß sich unter solchen Umständen die sog. Mischkomplexe bilden können. Zu dem zentralen Kupferatom können außer dem Glykokoll auch andere Ligande — im gegebenen Falle vor allem Verbindungen mit Hydroxylgehalt — gebunden werden. Diese Ligande können einerseits durch ihre elektronanziehende Wirkung, anderseits durch

ihre, auf das Metallatom ausgeübte verschieden starke Polarisationswirkung die Festigkeit der betreffenden C—N-Bindung beeinflussen. Dies ist bezüglich der Desaminationsgeschwindigkeit von Wichtigkeit.

Das Benehmen der Mischkomplexe — als Zwischenprodukte der katalytischen Reaktion — hängt selbstredend hauptsächlich von der chemischen Natur der verschiedenen Ligande, weiterhin von der Raumkonfiguration und schließlich von der Konstruktion der inneren Sphäre ab. Dies kann vor allem bei der Verwendung von zweiwertigen Alkoholen bzw. Phenolen beobachtet werden. So zeigt sich z. B. im Falle des vizinalen Glykols, des Äthylenglykols, eine katalytische Wirkung, die bei den disjunkten Glykolen (Propandiol — 1,3 ; Butandiol — 1,4) nicht beobachtet werden kann. Auch zeigt sich ein charakteristischer Unterschied in den Fällen von Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon, wobei die größte katalytische Wirkung dem Brenzkatechins zukommt, d. h. einer Verbindung, bei welcher die Hydroxylgruppen an vicinale Kohlenstoffatomen gebunden sind.

Im Zusammenhang mit der Vermehrung der Hydroxylgruppen (Glycerin, Erythrit, Kohlenhydrate) steigert sich die katalytische Wirkung, in erster Linie bei Gemengen mit höherem Metallgehalt und damit parallelgehend bei solchen, die mehrere fremde komplexbildende Substanzen enthalten. Bei diesen Verbindungen wird eine bedeutende Menge Ammoniak in einer verhältnismäßig kurzen Reaktionszeit frei. Wie aus den Daten der Tabelle ersichtlich, ist die katalytische Wirkung der reduzierende Maltose — besonders während der ersten 2 Stunden — viel kleiner, als die der nicht reduzierenden Saccharose. Infolge der mit Kohlenhydraten gewonnenen Erfahrungen kann die Möglichkeit vorausgesetzt werden, daß jene störende Wirkung, die SHEPPARD und EVERETT [6] bei den in Anwesenheit von Aminen und Aminosäuren nach FOLIN und WU ausgeführten Zuckerbestimmungen erwähnen, auf die mit dieser Katalyse zusammenhängenden Komplexbildung zurückzuführen ist. Die Untersuchungen von BIRÓ [7] zeigen, daß die reduzierende Fähigkeit der Glukose durch die Anwesenheit von Glykokoll um 12,5% erhöht wird. Die Störung kann nach dem oben erwähnten dadurch verursacht werden, daß sich das Glykokoll infolge der katalytischen Wirkung der Glukose bzw. des anwesenden Tartarats zersetzt.

Im Laufe der Desamination bildet sich vorübergehend — wie schon erwähnt — auch Glykolsäure, die gegebenenfalls durch ihre reduzierende Wirkung eine größere Cu_2O -Bildung hervorrufen kann.

Eine auffallende Ähnlichkeit zeigt sich zwischen der katalytischen Wirkung der nur eine Hydroxylgruppe enthaltenden Oxycarbonsäuren (Apfelsäure, Zitronensäure) und der nur eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden Arylcarbonsäure, der Salicylsäure.

Bei allen drei komplexbildenden Substanzen zeigt die die Größe der Desamination in Proportion zum Metallgehalt darstellende Kurve ein Maximum

und Minimum an gleichen Stellen. Bei der ebenso nur eine Hydroxylgruppe enthaltenden, arylierten aliphatischen Carbonsäure, der Mandelsäure, bleibt der Minimumteil vollkommen aus, die Stelle des Maximums fällt aber mit der der vorigen Kurven zusammen. Eine Änderung im Sinne einer Minimum—Maximumkurve kann auch bei der Verwendung vom Resorcin beobachtet werden, deren Ursache vielleicht im sauren Charakter des zweiwertigen Phenols und in der Anordnung der OH-Gruppen zu suchen ist.

Die eingehendere Deutung dieser katalytischen Reaktionen ist auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse vorläufig noch nicht möglich. Die Klärung des Problems wird in vielen Fällen im großen Maße dadurch erschwert, daß die verwendeten komplexbildenden Substanzen sich in alkalischer Lösung unter Entstehung von sehr verschiedenen Produkten umbilden bzw. zersetzen.

Es ist bemerkenswert, daß die Ammoniakentwicklung im Falle komplexbildender Substanzen (Glucose, Saccharose, Maltose, Brenzkatechin, Protokatechusäure), bei deren Verwendung sich eine große katalytische Wirkung schon in der ersten Stunde zeigt, nach 3—4 Stunden praktisch aufhört, obwohl die theoretisch zu erwartende Ammoniakmenge noch nicht vollkommen freigeworden ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß im Laufe der Reaktion hemmende Zersetzungsprodukte entstanden. Man kann aber — nach früheren Beobachtungen von TRAUBE, SCHÖNEWALD und LANGE [8] — auch daran denken, daß die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit unter solchen Umständen möglich ist.

Aus dem eigenartigen Ablauf der die Desaminationsgeschwindigkeit darstellenden Kurven kann man folgern, daß die zwischen dem Glykokoll und den übrigen komplexbildenden Verbindungen bestehenden stöchiometrischen Verhältnisse in den meisten Fällen auf die katalytischen Reaktion einen bedeutenden Einfluß haben. Besonders gut zeigt sich dies bei der Verwendung von Weinsäure und EDTA. In diesen Fällen sind ziemlich scharfe Maxima auch bei gleicher Konzentration zu beobachten (1/8).

Die Bedeutung der stöchiometrischen Verhältnisse wird auch durch jene Versuche bestätigt, bei denen — unter den bisher gleichen Umständen — lediglich die Menge der komplexbildenden Verbindungen bei einer gegebenen Kupferkonzentration (1/8) geändert wurden. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Wie ersichtlich, zeigen die Reaktionsgeschwindigkeitskurven im Falle von Weinsäure ein Maximum, im Falle von Salicylsäure aber ein Minimum, wenn ein Verhältniss vom Atomgewicht Kupfer : Molekulargewicht komplexbildende Verbindung besteht.

Die Komplexbildung kann außer der Entstehung der Mischkomplexe auch in anderer Beziehung eine Rolle spielen. Gibt man zu einem verhältnismäßig ziemlich viel Metall enthaltenden Gemenge — ausgenommen Glykokoll — eine Verbindung, die mit Kupfer unter den gegebenen Verhältnissen einen ziemlich stabilen Komplex bildet, so wird sich infolge der Wirkung dieser das Verhältnis von Glykokoll : Kupfer in Bezug auf die Desamination günstig

ändern, das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit wird gegen den größeren Metallgehalt verschoben. Dies ist im Falle der Gelatine sehr gut zu beobachten. In diesem Falle kann von einer katalytischen Wirkung in den ersten Stunden

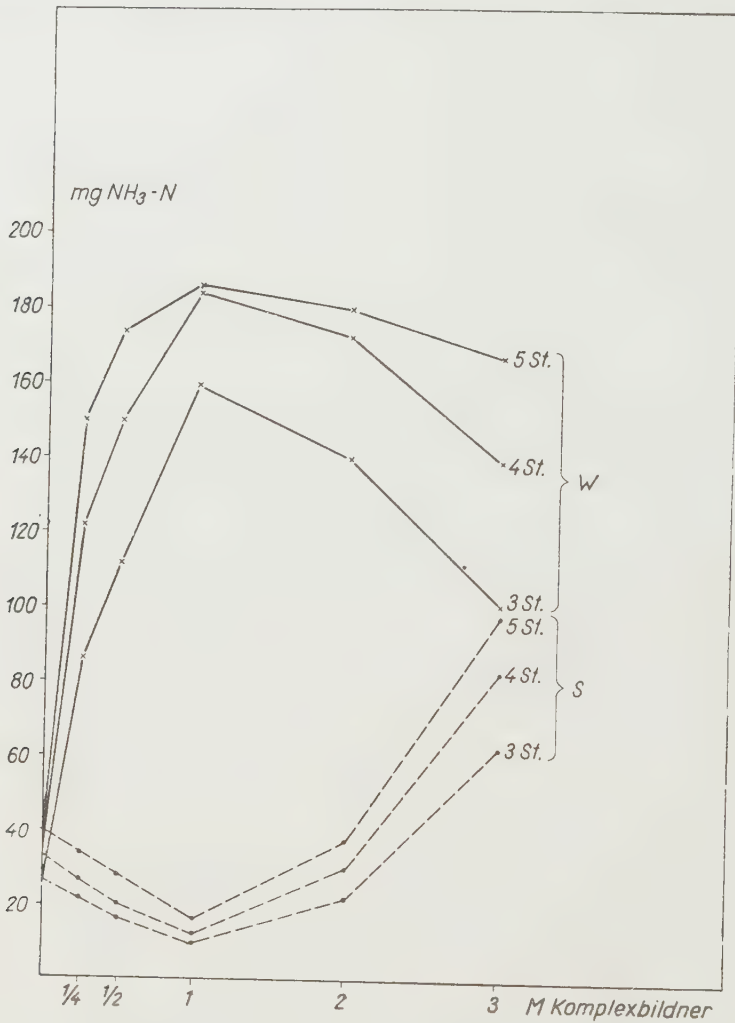


Abb. 4 W: Weinsäure, S: Salicylsäure, St.: Stunden

nicht die Rede sein, eher von einer Maximumverschiebung. Später aber steigert sich die katalytische Wirkung in dem Maße, daß die alkalische Hydrolyse des Biuretkomplexes immer mehr fortschreitet und das Kupfer von den Zersetzungsprodukten in immer geringeren Mengen und in kleinerem Maße gebunden wird.

Im Zusammenhang mit der auf die oxydative Desamination des Glykokolls ausgeübten Wirkung der verschiedenen Kupferkomplexe wird auch noch auf

Tabelle

Cu	Stunden	Ohne Komplexbildner mg N	Äthylen- glykol mg N	Propan- diol mg N	Butan- diol mg N	Glycerin mg N	Erythrit mg N	Oxalsäure mg N	Malon- säure mg N
1 2	1	2,6	3,6	2,9	3,7	27,4	80,2	4,1	3,8
	2	7,0	10,1	8,3	6,9	84,3	154,6	8,5	9,0
	3	12,5	17,3	13,0	12,8	160,0	177,8	16,3	15,4
	4	21,0	25,2	20,6	19,3	178,2	181,6	20,4	23,2
	5	28,5	34,0	29,5	28,1	182,2	183,1	28,5	29,3
1 4	1	4,9	6,0	5,1	4,6	29,8	84,5	6,7	7,9
	2	9,8	14,1	9,4	8,9	85,2	131,2	10,3	14,1
	3	17,0	19,7	19,2	18,6	146,1	174,7	17,8	19,4
	4	25,1	31,1	26,8	24,8	168,5	180,8	26,0	27,8
	5	33,2	36,2	31,4	34,7	180,6	181,7	34,4	35,6
1 6	1	6,0	8,0	7,3	6,8	26,5	69,5	8,1	8,4
	2	11,8	17,1	12,7	12,3	82,6	138,0	13,2	16,0
	3	20,0	23,2	21,9	20,4	137,0	171,5	20,8	23,2
	4	28,4	36,0	28,0	27,5	164,7	177,3	28,1	32,3
	5	36,6	39,5	35,2	36,8	179,6	180,9	35,8	40,4
1 8	1	9,0	8,8	8,4	7,9	25,9	60,4	10,1	8,6
	2	15,2	18,2	14,6	15,1	84,3	123,7	16,9	17,5
	3	23,5	27,1	25,0	24,7	127,4	168,6	26,0	26,4
	4	32,0	35,9	31,7	30,9	159,0	177,9	34,1	34,4
	5	39,9	42,0	36,2	38,4	177,3	180,8	41,5	43,3
1 10	1	10,0	9,2	9,3	10,2	24,7	54,5	10,5	9,6
	2	18,3	17,6	17,6	19,0	73,9	116,8	18,6	17,7
	3	27,7	30,1	26,8	27,4	117,6	164,6	23,9	25,8
	4	36,1	35,9	35,0	37,3	154,1	176,9	35,0	35,6
	5	43,3	47,0	44,2	42,1	175,0	181,3	45,3	46,8
1 20	1	10,6	14,1	9,8	10,7	19,8	36,4	12,0	13,1
	2	20,0	48,7	18,7	21,2	66,5	79,8	20,5	26,4
	3	46,3	110,2	44,3	45,8	96,7	114,5	42,1	43,8
	4	52,3	138,7	50,1	51,4	130,8	153,7	50,5	54,2
	5	80,0	169,3	77,9	82,3	161,4	178,0	75,3	73,7
1 30	1	19,8	16,4	18,2	20,1	21,2	20,6	15,7	13,8
	2	44,2	48,1	41,7	43,0	48,7	42,5	39,8	36,7
	3	75,0	82,8	75,6	78,6	76,3	73,8	62,9	64,9
	4	108,1	110,5	104,1	102,3	108,7	105,9	97,1	96,8
	5	140,0	141,6	138,4	145,0	138,8	137,8	129,3	130,7
1 40	1	18,1	14,5	19,6	17,9	19,0	18,4	14,7	16,0
	2	40,0	36,8	42,5	41,3	37,3	39,5	38,4	37,5
	3	39,1	62,4	60,8	58,5	61,5	55,9	57,2	53,9
	4	77,9	86,1	79,8	76,4	86,4	79,1	78,4	80,4
	5	112,0	124,6	110,2	108,7	113,0	108,3	103,8	101,8

Tabelle (Fortsetzung)

Cu	Stunden	Bernstein- säure mg N	Apfelsäure mg N	Weinsäure mg N	Zitronen- säure mg N	Ascorbin- säure mg N	Glukose mg N	Saccharose mg N	Maltose mg N
1/2	1	3,9	30,8	29,9	35,7	48,7	58,8	110,7	38,5
	2	8,7	70,2	73,8	84,0	112,6	124,0	139,6	89,6
	3	14,3	124,7	106,7	116,2	154,2	154,2	165,4	136,0
	4	22,1	164,5	132,1	150,8	171,7	160,9	173,8	141,2
	5	33,6	166,1	151,2	166,4	173,9	166,7	175,0	142,3
1/4	1	5,8	15,7	40,1	9,3	52,3	68,3	108,4	12,5
	2	12,3	24,3	95,4	17,6	119,6	141,0	142,8	98,2
	3	19,0	32,5	128,4	28,5	166,0	165,2	169,3	157,4
	4	26,4	49,8	166,5	34,2	170,8	168,8	172,4	158,3
	5	34,1	68,2	176,9	40,6	174,6	170,1	176,8	159,6
1/6	1	7,9	14,6	42,9	10,1	69,1	80,2	114,3	67,7
	2	14,7	21,9	105,9	17,4	128,7	144,8	150,9	103,8
	3	21,4	30,0	144,7	26,3	170,4	169,4	170,0	163,0
	4	29,8	48,8	180,1	30,8	174,8	170,6	174,8	164,6
	5	38,3	64,1	185,0	38,7	176,0	171,4	177,4	165,2
1/8	1	10,5	9,6	53,3	9,7	64,7	90,3	110,6	60,8
	2	17,8	17,9	113,3	18,9	129,8	146,2	152,3	110,4
	3	25,9	28,1	158,6	29,0	167,5	170,6	170,5	166,1
	4	33,8	35,7	185,2	34,1	174,9	171,9	175,8	166,9
	5	41,0	41,3	186,4	39,4	178,2	173,8	179,3	167,4
1/10	1	10,2	9,2	39,0	10,2	68,9	84,2	92,4	59,4
	2	19,1	18,5	89,6	24,5	130,3	130,6	140,0	98,6
	3	24,5	29,8	137,2	30,1	165,0	167,8	170,1	164,9
	4	36,2	37,1	170,1	35,9	175,3	171,5	176,9	167,8
	5	45,4	43,0	184,0	43,0	179,4	174,0	180,2	168,0
1/20	1	11,7	10,3	27,5	28,9	54,2	73,4	86,3	54,8
	2	24,5	21,2	68,4	61,5	98,6	119,8	108,7	100,3
	3	42,8	48,0	98,0	99,4	143,4	130,7	126,6	131,0
	4	53,6	57,6	113,8	120,7	176,7	154,3	156,1	163,7
	5	76,9	70,2	162,4	164,5	180,0	170,1	182,3	172,3
1/30	1	16,4	20,5	17,9	29,6	38,7	38,4	42,1	18,6
	2	46,8	40,9	46,7	51,0	70,5	63,5	68,2	69,8
	3	83,9	80,4	77,8	81,7	112,1	98,0	89,4	92,0
	4	102,5	108,5	107,4	110,8	142,8	126,7	120,0	118,9
	5	138,8	140,1	140,3	150,1	170,3	159,5	152,1	146,1
1/40	1	15,4	17,8	15,2	19,6	28,6	22,7	31,9	32,4
	2	36,8	40,3	34,6	38,8	56,1	45,6	42,5	13,5
	3	55,4	60,1	62,2	61,2	84,0	70,6	67,6	65,3
	4	79,1	81,5	81,0	84,8	111,9	98,2	89,5	92,8
	5	105,0	110,4	108,5	116,3	136,2	124,8	117,0	106,0

Tabelle (Fortsetzung)

Cu	Stunden	Brenz- katechin mg N	Resorcin mg N	Hydro- chinon mg R	Salicyl- säure mg N	Protoka- technusäure mg N	Mandel- säure mg N	EDTA mg N	Gelatin mg N
1/2	1	84,4	40,9	8,3	24,7	103,9	4,8	17,1	18,9
	2	146,9	78,3	12,8	52,3	151,3	9,2	17,0	40,1
	3	155,2	106,2	17,6	85,2	153,7	16,3	62,6	79,8
	4	157,0	124,6	21,2	102,8	155,8	21,8	92,3	136,4
	5	158,4	142,1	26,0	129,0	159,0	30,7	115,1	177,5
1/4	1	90,7	38,7	9,7	19,5	82,8	5,9	18,6	16,3
	2	135,0	61,5	14,1	24,3	137,2	9,8	44,3	37,8
	3	160,3	90,1	19,0	31,4	158,1	18,7	77,4	55,4
	4	164,1	109,7	24,3	42,7	158,7	26,9	106,0	94,2
	5	165,0	125,3	28,4	55,8	160,4	43,2	134,0	146,7
1/6	1	98,3	32,5	11,5	5,3	96,9	8,2	24,0	21,4
	2	142,7	57,3	19,0	8,4	149,7	11,5	62,7	30,7
	3	167,0	74,6	21,3	10,7	161,0	22,6	93,6	47,9
	4	169,1	81,9	26,7	14,6	160,9	29,8	131,2	78,0
	5	170,2	99,7	30,4	16,5	161,5	37,1	160,9	116,2
1/8	1	99,6	28,8	13,5	6,1	82,0	12,3	26,7	12,5
	2	139,7	33,4	19,8	8,3	139,6	16,9	69,6	19,9
	3	171,9	58,0	21,6	10,8	161,8	27,0	116,1	45,8
	4	173,2	64,9	29,0	12,9	161,5	34,7	153,9	71,7
	5	174,0	78,1	32,5	16,2	163,2	40,5	179,9	106,9
1/10	1	86,1	21,5	15,1	8,4	76,7	14,0	15,2	9,3
	2	125,7	33,6	17,0	9,8	133,5	18,9	47,0	31,1
	3	164,5	46,1	23,4	12,0	160,0	28,8	88,2	44,4
	4	170,8	50,8	29,5	19,8	161,9	37,5	123,9	65,6
	5	178,9	65,3	35,8	26,5	164,6	44,9	153,7	100,3
1/20	1	82,5	64,7	17,3	15,7	56,0	24,5	14,2	8,7
	2	114,3	98,3	24,8	26,2	100,4	48,7	36,9	19,5
	3	133,8	117,2	31,5	44,1	140,6	117,2	67,3	36,2
	4	159,6	136,5	41,3	59,5	151,3	155,4	86,3	52,5
	5	175,5	165,0	50,5	78,3	169,8	167,6	120,0	76,1
1/30	1	50,4	54,8	18,9	19,5	81,8	21,5	11,4	6,3
	2	72,5	70,3	29,1	36,9	92,5	42,3	24,6	14,5
	3	99,3	96,4	43,6	70,0	114,1	81,0	43,1	29,0
	4	121,6	123,8	60,7	94,5	144,6	113,8	61,3	44,3
	5	157,2	140,6	79,4	127,1	163,2	140,1	84,8	61,8
1/40	1	34,2	31,9	18,2	17,1	63,2	19,6	10,3	6,8
	2	41,8	44,5	31,6	28,9	71,5	38,1	19,9	13,9
	3	66,0	64,3	48,1	45,7	84,9	59,2	37,8	27,3
	4	90,9	87,6	62,2	72,4	106,7	81,2	56,8	41,8
	5	127,1	114,2	85,9	91,3	131,0	99,8	84,2	58,3

die Untersuchungen von BECK [9] hingewiesen. Aus den während seiner perkuprimetrischen Messungen erworbenen Erfahrungen zieht BECK die Folgerung, daß sich das Kupfer auf Einwirkung des Sauerstoffes in Anwesenheit von einzelnen Polyoxyverbindungen (z. B. Weinsäure, Zitronensäure usw.), als komplexbildenden Stoffen, teilweise zu dreiwertigem Kupfer umbildet und die so entstandenen Komplexe als katalytische Oxydationsmittel wirken können. Sowohl die Bestätigung dieser Voraussetzung als auch die eingehendere Erklärung der in dieser Mitteilung beschriebenen Erscheinungen beansprucht noch weitere Versuchsarbeit. Die Ausführung dieser Versuche dürfte — mit Rücksicht auf die aktivierende Rolle des Kupfers [10], die dieses Metall bei den durch oxydative Vorgänge regulierten Enzymsystemen (Oxydasen) spielt, weiterhin auf die Bedeutung der verschiedenen Trans- und Desaminationsvorgänge [11] — nach meiner Meinung nicht ohne Interesse sein.

Für die bei den Versuchen geleistete wertvolle Hilfe spreche ich Frau E. RÁTKAI auch hier meinen besten Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die katalytische Wirkung von verschiedenen Verbindungen auf die in 1 n alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 100° C eintretende Desaminationsgeschwindigkeit der Glykokoll-Kupferkomplexe untersucht. Die mit Ammoniakentwicklung verbundene Zersetzung des Glykokolls wurde von den meisten der geprüften, hauptsächlich Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen in großem Maße gefördert. Zur Erklärung der katalytischen Wirkung wurde die Bildung von verschiedene Ligande enthaltenden Mischkomplexen als Zwischenprodukte angenommen.

LITERATUR

1. J. NYILASI, E. VARGHA: Magyar Kém. Foly. **62**, 339 (1956).
2. F. LIEBEN, H. JESSERER: Biochem. Z. **292**, 403 (1937).
3. W. LANGENBECK: Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten (Springer, Berlin) 1935.
Z. CSÜRÖS: Magyar Kém. Foly. **59**, 83. (1953).
4. P. PFEIFFER, W. OFFERMANN, H. WERNER: J. Prakt. Chem. **159**, 1941. 313.
5. D. E. METZLER, E. E. SNELL: J. Am. Chem. Soc. **74**, 979 (1952).
D. E. METZLER, J. B. LONGENECKER, F. E. SNELL: J. Am. Chem. Soc. **78**, 639 (1954).
D. E. METZLER, J. OLIVARD, E. E. SNELL: J. Am. Chem. Soc. **76**, 644 (1954).
D. E. METZLER, M. IKAWA, E. E. SNELL: J. Am. Chem. Soc. **76**, 648. (1954),
M. IKAWA, E. E. SNELL: J. Am. Chem. Soc. **76**, 653, 4900. (1954).
6. F. SHEPPARD, M. R. EVERETT: J. Biol. Chem. **109**, 82. (1935).
7. GY. BIRÓ: Dissertation. Budapest, 1939.
8. W. TRAUBE: Ber. **43**, 763 (1910); **44**, 3141 (1911).
W. TRAUBE, A. SCHÖNEWALD: Ber. **39**, 178 (1906).
W. TRAUBE, W. LANGE: Ber. **58**, 2773 (1925).
9. G. BECK: Mikrochemie **38**, 152 (1951).
10. C. R. DAWSON, M. F. MALETTE: Advances in Protein Chemistry II. (A. P. New York) 1945. 179—248.
A. E. MARTELL, M. CALVIN: Chemistry of the Metal Chelate Compounds. (P. H. New York) 1953, 336—432.
G. WOLFF, S. FALLAB, H. ERLÉNMEYER: Experientia **10**, 190 (1954); **11**, 440 (1955).
11. F. HAUROWITZ: Progress in Biochemistry. (Basel) 1950, 139—167.
J. BADDILEY: Nature **170**, 711 (1952).
M. L. ANSON, J. T. EDSALL: Advances in Protein Chemistry III. (A. P. New York) 1947, 2—52. IX. 1954, 2—120.

CATALYTIC ACTION OF COPPER COMPLEXES ON THE RATE OF DECOMPOSITION OF GLYCOCOLL

J. NYILASI

(Institute of General and Inorganic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received September 17, 1956

Summary

The catalytic action of various compounds on the rate of deamination of glycocoll-copper complexes at 100° C in a 1,0 *N* alkaline medium was studied. The majority of compounds examined (mainly those containing hydroxyl groups) promoted to a great extent the decomposition of glycocoll combined with evolution of ammonia. The catalytic action observed is interpreted by presuming the formation of intermediates (combined complexes containing various ligands)

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЛИКОКОЛА

Я. НЫЛАШИ

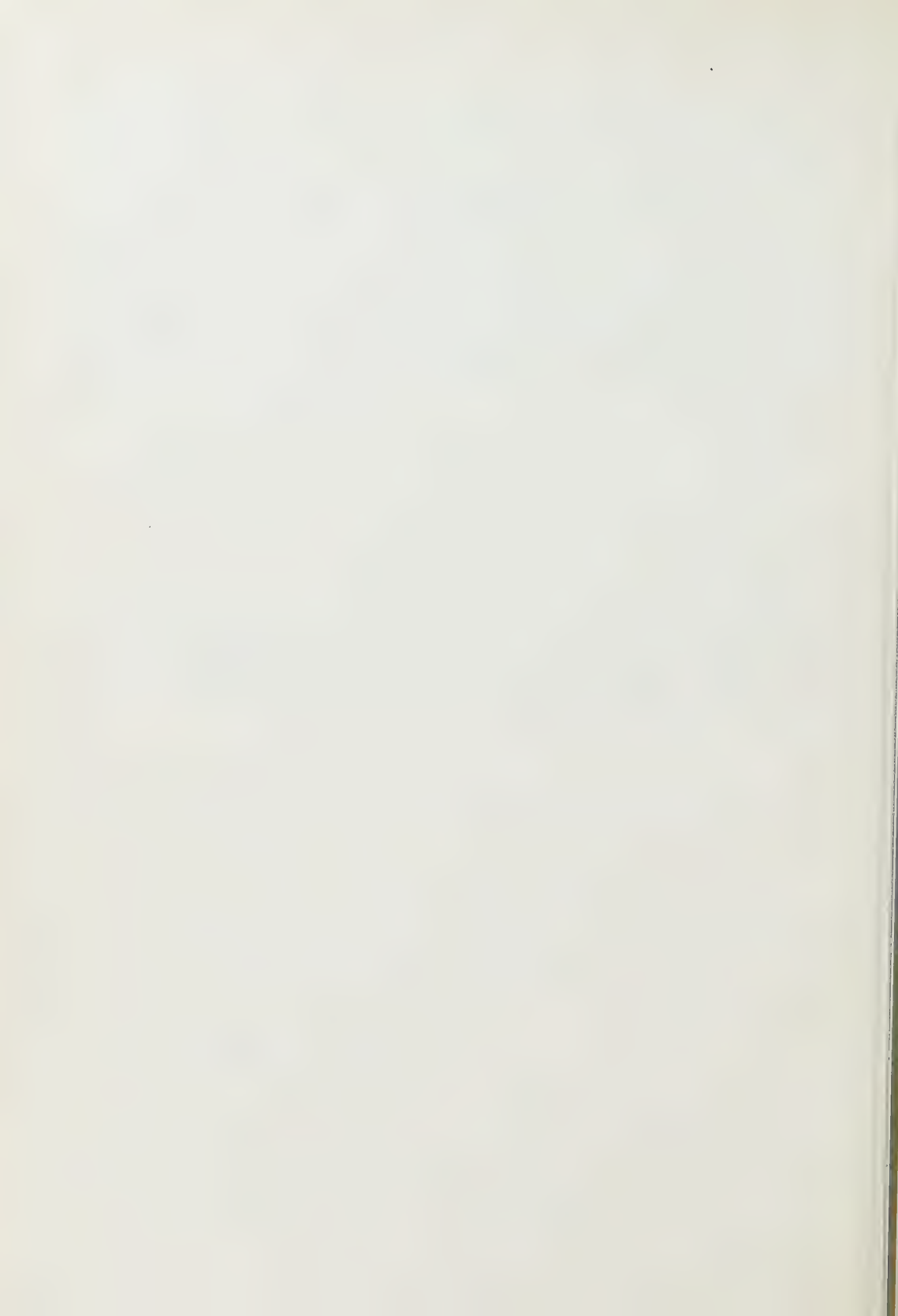
(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 17 сентября 1956 г.

Резюме

Автор изучал каталитическое действие различных соединений на скорость дезаминирования медных комплексов гликокола в нормальной щелочной среде при 100° C. Большая часть проверенных соединений — главным образом содержащих гидроксильную группировку — в значительной степени способствовала сопровождающемуся выделением аммиака разложению гликокола. При объяснении каталитического действия автор предполагает, что в качестве промежуточных продуктов образуются смешанные комплексы, содержащие различные боковые цепи.

Dr. János NYILASI, Budapest, VIII. Múzeum körút 6.



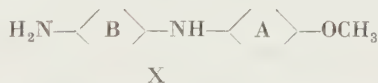
HERSTELLUNG UND STANDARD-REDOXPOTENTIALE VON VARIAMINBLAUDERIVATEN

L. ERDEY, É. BÁNYAI, E. ZALAY und M. TÉSY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956*

Über das Variaminblau als Redoxindikator, über unsere Vermutung betreffs des sich dabei abspielenden Vorganges, weiterhin über einige Variaminblauderivate wurde in früheren Veröffentlichungen schon berichtet [1, 2]. Die vorzüglichen Eigenschaften dieser Indikatoren (Reversibilität, empfindlicher Umschlag, usw.) führten uns zur Herstellung weiterer auf verschiedene Weise substituierter Derivate dieser Sorte, wobei die Erzeugung von solchen Verbindungen, die ebenfalls als Redoxindikatoren verwendbar sind, jedoch andere Umschlagspotentialwerte besitzen, als Ziel gesetzt wurde. FIESER und THOMPSON [3] fanden nämlich bei den Indophenolderivaten, daß nucleophile Substituenten, wie Methyl-, Methoxy-, Aminogruppen usw. das Redoxpotential der Grundverbindung in negativer Richtung, während elektrophile Gruppen (Sulfo-, Nitro-, Halogen- und Carbonsäuresubstituenten) das Potential in positiver Richtung verschieben. Wir stellten schon früher ein 2-Amino- und ein 3-Methoxyderivat her und studierten mit diesen die redoxpotentialverschiebende Wirkung [2]. Nun folgte die Herstellung weiterer substituierter Produkte. Die Substitution erfolgte im zur Ausbildung der chinoidalen Struktur fähigen B Kern bei C Atom 2. Eine im A Kern erfolgende Substitution würde



nur auf die die zwei Kerne verbindende Iminogruppe einwirken und so das Redoxpotential kaum beeinflussen. Die hergestellten Variaminblauderivate sind in Tabelle I aufgezählt, die vollständigkeitshalber auch die früher erzeugten Präparate enthält.

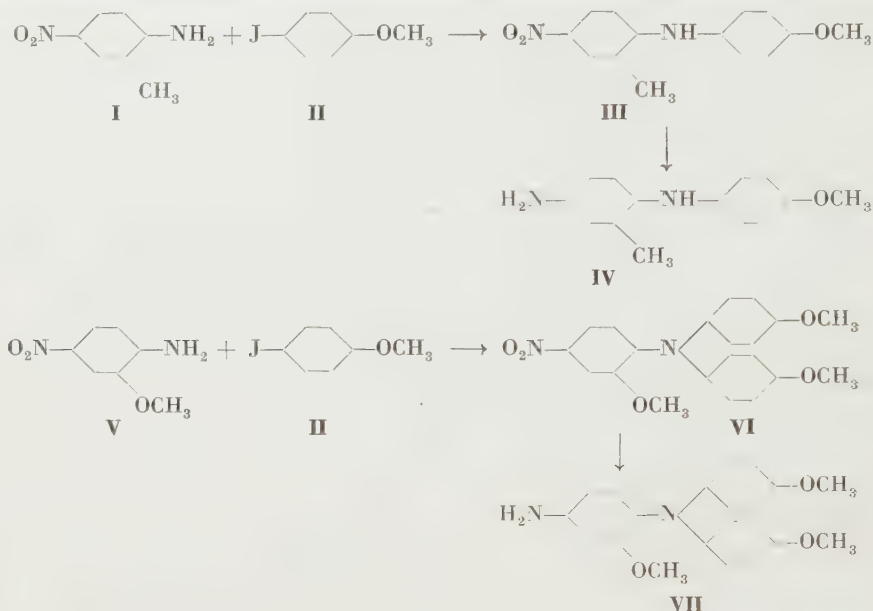
Präparativer Teil

Derivate mit nucleophilen Substituenten

Das 2-Methylprodukt erhält man durch Kondensation von 2-Methyl-p-nitranilin (I) und p-Jodanisol (II). Die Kondensation erfolgt in Anwesenheit von Kupferpulver und Kaliumcarbonat. Ersteres dient als Katalysator, letzteres zur Bindung der Säure. Als versucht wurde

* Vorgetragen auf den II. Ung. Chemiker Kongreß Budapest, im November 1955

auf ähnliche Weise das 2-Methoxy-produkt aus 2-Methoxy-p-nitranilin (V) zu erzeugen, lief die Kondensation nicht in der erwarteten Richtung, indem sich statt dem 2-Methoxy-präparat, ein Triphenylaminderivat (VI) ergab. Die erhaltenen Nitrokörper (III und VI) können nach geeigneter Reinigung in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumschwamm mit Wasserstoff zu den entsprechenden Aminoverbindungen (IV bzw. VII) reduziert werden. Der Wasserstoffverbrauch der reinen Nitroprodukte entsprach dem theoretischen. Das 2-Methyl-derivat ist sehr luftempfindlich, seine Verarbeitung kann nur in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre erfolgen. Die Herstellung der einzelnen Präparate erfolgte nach den Gleichungen:



4-Amino-2-methyl-4'-methoxy-diphenylamin (IV)

Das in der Farbstoffindustrie unter dem Namen Echtröt RL Base bekannte 2-Methyl-p-nitranilin (I) (11,4 g) wurde mit 21 g p-Jodanisol (II), 7,5 g Kaliumcarbonat, 0,375 g Kaliumjodid und 0,375 g aktiviertem Kupferpulver vermischt, das Gemisch während 19 Stunden bei einer Temperatur von 170–180° gehalten, danach mit sechsmal 30 ml Benzol extrahiert, und aus den vereinigten Extrakten 130 ml abdestilliert. Aus dem Rückstand schied während der Abkühlung unreine Nitroverbindung (III), aus, die filtriert wurde. Der nicht reagierte Anteil von II wurde mit Benzol, der von I mit 80%iger Ameisensäure ausgewaschen. Das Umkristallisieren erfolgte aus Methylalkohol. Ausbeute: 15,1 g.

Schmp: 140–141°. Ber. N 10,84. Gef. N 10,96%.

Die Reduktion der Nitroverbindung erfolgte in methylalkoholischer Lösung in Anwesenheit von Palladiumkohle mit Wasserstoff. Die reduzierte Lösung wurde in Wasserstoffatmosphäre filtriert und in Vakuum eingedampft. Es entstand ein schwachblaues Präparat (IV).

Schmp: 73°. Ber. N 12,27. Gef. N 11,99%.

4-Amino-2-4'-4''-trimethoxy-triphenylamin (VII)

Das unter dem Namen Echtröt B Base bekannte V (16,8 g) wurde mit 28 g II, 10 g Kaliumcarbonat, 0,5 g Kaliumjodid und 0,5 g aktiviertem Kupferpulver vermischt und während 16 Stunden bei einer Temperatur von 170–180° gehalten. Die Schmelze wurde in mehreren Anteilen mit insgesamt 75 ml Tetrachlorkohlenstoff, in welchem nur II und VI löslich sind, extrahiert und danach der Extrakt eingedampft. Es schied das Nitroprodukt aus (VI). Nach Umkristallisation aus Alkohol erhielt man orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 24 %.

Schmp: 114–115°. Ber. C 66,33; N 7,36; Gef. C 66,60; N 7,51%.

Nach einer gleichen Reduktion in methylalkoholischer Lösung wie bei IV erhielt man die Aminoverbindung (VII).

Schmp: 97°. Ber. N 7,99. Gef. 7,71 %.

Tabelle I.

Variaminblauberivate

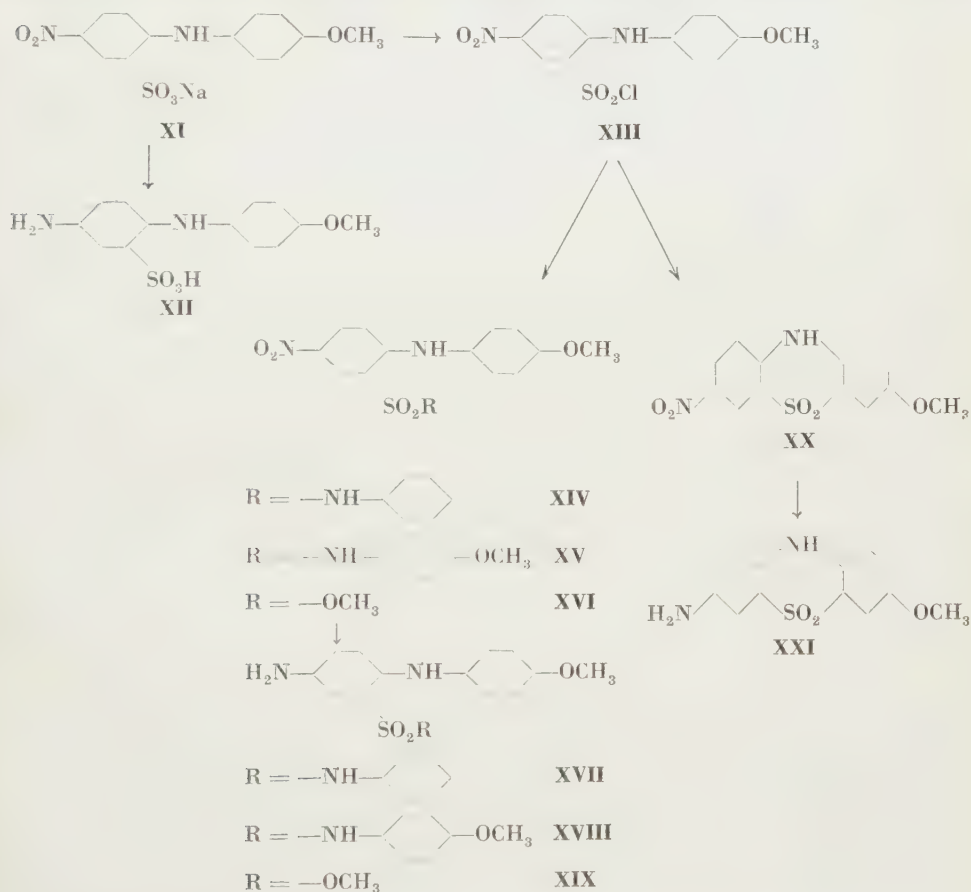
Nummer	Name	Strukturformel	Molegewicht	Löslich in
—	Variaminblau 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin		214,13	Alkohol, verdünnter Salzsäure
—	4-Benzalaminio- -4'-methoxy-diphenylamin		302,20	Alkohol
—	4-Benzylaminio- -4'-methoxy-diphenylamin		304,20	„
—	4-Acetylamino- -4'-methoxy-diphenylamin		256,15	„
—	4-Acetylamino-4'-methoxy- N-acetyl-diphenylamin		298,17	„
—	4-Amino-2',4'-dinitro-diphenylamin		274,12	„
—	2-4-Diamino-4'-methoxy-diphenylamin		229,13	Alkohol, verdünnter Salzsäure
—	4-Amino-3,4'-dimethoxy-diphenylamin		244,14	„
IV	4-Amino-2-methyl-4'-methoxy- diphenylamin		228,14	„

XVII	4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure-amlid		369,25	"
XVIII	4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure-anisidid		399,26	"
XIX	4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsaurer-methylester		308,20	Alkohol, verdünnter Salzsäure
XXI	2-Amino-7-methoxy-phenthiazin-9-dioxyd		276,19	"
XXV	4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure		258,14	Alkohol, verdünnter Salzsäure u. Lauge
XXX	4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure-anilid		333,20	Alkohol, verdünnter Salzsäure
XXXI	4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsaurer-methylester		272,15	"
XXXII	Acridonarige Verbindung		240,14	Alkohol
—	Variaminblau-pikrat	1 Mol Variaminblau + 2 Mol Pikrinsäure	672,25	Wasser, Alkohol, verdünnter Salzsäure

Derivate mit elektrophilen Substituenten

Sulfonsäuregruppe

Die Ausgangssubstanz der Sulfonsäuregruppe war ein intermediäres Produkt der Variaminblaufabrikation, das 4-Nitro-4-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäures-Na (XI). Das daraus hergestellte Sulfonsäurechlorid (XIII) wandelte sich auf Einwirkung von Anilin, p-Anisidin oder Natriummethylat zum entsprechenden Nitroprodukt (XIV, XV, XVI), auf Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid zu einem cyclischen Nitroderivat um (XX). Alle Nitroprodukte können in methylalkoholischer Lösung mit Wasserstoff in Anwesenheit von Palladiumkohle zur entsprechenden Aminoverbindung (XII, XVII, XVIII, XIX, XXI) reduziert werden. Der Wasserstoffverbrauch der einzelnen Nitroverbindungen entsprach dem theoretischen. Aus der methylalkoholischen Lösung wurden die Aminoverbindungen in Form ihrer schwefel- bzw. salzsauren Salze hergestellt. Die Verbindungen sind weniger luftempfindlich als die vorigen. Der Präparationsgang der einzelnen Produkte entsprach folgenden Gleichungen:



Reinigung von 4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsaures-Na (XI)

Das stark verunreinigte rötlichbraune technische Erzeugnis wurde in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geklärt und filtriert. Während der Abkühlung scheidet das reine Produkt (XI) in Form von orangenroten Nadelkristallen aus. Bei der Umkristallisierung trat ein 20%iger Substanzverlust ein, der durch Eindampfen der Mutterlauge und nochmalige Klärung vermindert werden kann.

4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure (XII)

100 g des gereinigten Salzes (XI) wurden in 500 ml Methylalkohol gelöst und in Anwesenheit von Palladiumkohle mit Wasserstoff reduziert. Die reduzierte Lösung wurde in 500 ml 2n Schwefelsäure gegossen: es schied das schwefelsaure Salz von XII in Form eines weißen Präzipitates aus. Das Salz wurde mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Während des Waschens und des Trocknens änderte sich die Farbe des Niederschlags nicht. Ausbeute: 70 g. (1/2 Mol H_2SO_4 /Mol XII). Ber. N 8,15. Gef. N 8,05 %.

4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure-chlorid (XIII)

3,5 g des über P_2O_5 getrockneten XI wurden mit 5 g PCl_5 vermischt und bei Zimmertemperatur mit Calciumchloridverschluß 10–15 Minuten hindurch stehen gelassen. Während dieser Zeit zerfloß das Gemisch langsam. Es wurde dann auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis darin keine festen gelben Teile mehr bemerkbar waren. Nun wurde die ganze Substanz auf Eis gegossen. Nach einiger Zeit schied unter Umrühren ein brauner Niederschlag aus, der filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 40–50° getrocknet wurde. Die Umkristallisierung erfolgte aus Alkohol. Ausbeute: 93–94%. Schmp.: 139,5°.

4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure-anilid (XVII)

2 g XIII wurden mit 2 g Anilin vermischt und bis zum vollständigen Zerfließen auf dem Wasserbade erwärmt. Zur entstandenen rötlichbraunen Flüssigkeit wurde 1 ml Methylalkohol gesetzt und das ganze auf Eis gegossen. Unter Umrühren wurde mit der Zeit das Gemisch kristallin. Das ausgeschiedene Nitroprodukt (XIV) wurde filtriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisierung aus heißem Wasser erhielt man gelbe Nadelkristalle. Schmp.: 214°.

Die methyllalkoholische Lösung von XIV wurde in Anwesenheit von Palladiumkohle mit Wasserstoff reduziert. Während der Reduktion schied XVII in Form eines weißen Niederschlages aus, dies störte jedoch den Vorgang nicht. Nach dem Filtrieren wurde das ausgeschiedene XVII in 2n Natriumhydroxydlösung gelöst und aus der Lösung das salzsaure Salz von XVII mit 2n Salzsäure gefällt. Nach dem Abfiltrieren ergaben sich blauweiße Kristalle, die mit Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge und aus dem methyllalkoholischen Filtrat kann noch eine gewisse Menge der Substanz gewonnen werden. Ausbeute: 50–60%.

4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure-anisidid (XVIII)

2 g von XIII wurden mit 3 g p-Anisidin gut verrieben. Das Gemisch wurde bis zum vollständigen Zerfließen auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit wenig Methylalkohol versetzt auf salzsaures Eis gegossen. Das Gemisch wandelte sich zu einem öligen Produkt um, aus dem unter Umrühren, nach gewisser Zeit grünlich gelbe Kristalle des Nitroderivates (XV) ausschieden. Die nach Abfiltrieren aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Ausbeute: 55–56%. Schmp.: 226°.

Die Reduktion erfolgte in ganz analoger Weise, wie bei XVII beschrieben. Der Stickstoffgehalt des erhaltenen salzsauren Salzes stimmt mit dem Sollwert, den dritten Stickstoff erhält man jedoch erst nach längerer Verbrennung.

4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsaurer-methylester (XIX)

6,84 g XIII wurden in 100 ml Methylalkohol gelöst und mit der Lösung von 0,46 g Natrium in Methylalkohol vermischt, das ausgewaschene Natriumchlorid filtriert und die Lösung heiß mit Aktivkohle geklärt. Nach Eindampfung des Filtrats schied das Nitroderivat (XVI) in Form von lichtgelben Kristallen aus. Ausbeute: 56%. Schmp.: 230°.

Die Reduktion der methyllalkoholischen Lösung von XVI erfolgte wie schon beschrieben. Aus der reduzierten Lösung wurde das schwefelsaure Salz von XIX mit 1n Schwefelsäure gefällt. Das bläuliche Produkt wurde mit Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet. Ausbeute: 70%. (1/2 Mol Schwefelsäure je Mol XIX) Ber. N 7,83. Gef. 7,85%.

2-Amino-7-methoxy-phenthiasin-9-dioxyd (XXI)

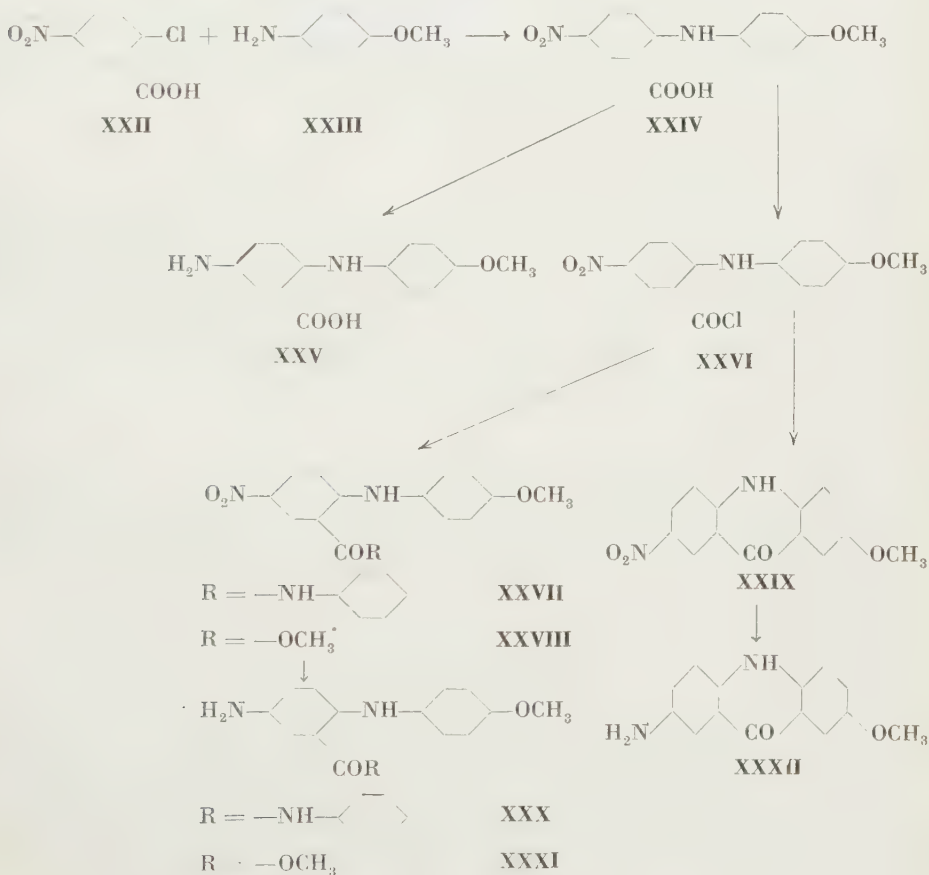
3,4 g XIII wurden unter Erwärmen in 30 g frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst. Zu der 60° warmen Lösung wurde die ebenfalls 60° warme Lösung von 1,35 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 7 g Nitrobenzol zugesetzt. Bei dem Zusammen gießen beider Lösungen erfolgte ein heftiges Brausen, die Lösung erwärmte sich derart, daß sie mit Wasser gekühlt werden mußte. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung unter Umrühren in das Gemisch von 30 g Eis und

15 g konz. Salzsäure gegossen. Es trennten sich drei Phasen, eine dunkelbraune nitrobenzole Phase, eine wäßrige salzsäure Phase und bei der Grenze der beiden eine kristalline Schicht. Nach einstündigem Stehen wurde filtriert, die Kristalle mit salzsauerm Wasser gewaschen und die Nitrobenzolreste mit Benzol entfernt. Das erhaltene Nitroderivat (XX) wurde aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt orangengelbe Kristalle. Ausbeute: 79%. Schmp: 171–172. Ber. N 8,17 (auf das salzsäure Salz berechnet). Gef. N 7,99%.

Die Reduktion der methylalkoholischen Lösung von XX erfolgte in üblicher Weise. Die filtrierte, reduzierte Lösung wurde mit 2 n Schwefelsäure versetzt und dann das Lösungsmittel ohne Erwärmung in Vakuum vertrieben. Nun schied das schwefelsaure Salz von XXI in Form von weißen Kristallen aus, die mit Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet wurden. (1/2 Mol H_2SO_4 je Mol XXI) Ber. N 8,60. Gef. N 8,61 %.

Carbonsäuregruppe

Das Ausgangsprodukt zur Herstellung der Carbonsäurederivate war die Anthranilsäure, aus der o-Chlorbenzoesäure und danach 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure (XXII) erzeugt wurde. Diese Verbindung reagiert durch ihr freibewegliches Chlor leicht mit p-Anisidin (XXIII), dadurch entsteht 4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure (XXIV). Das Säurechlorid von XXIV dient zur Herstellung entsprechender Nitroprodukte (XXVII, XXVIII), die durch die Reaktion mit Anilin bzw. Natriumäthylat entstehen. Mit Aluminiumchlorid kann es zu einer acridonartigen Verbindung (XXIX) umgewandelt werden. Die Nitroprodukte lassen sich zu den entsprechenden Aminoverbindungen (XXV, XXX, XXXI, XXXII) reduzieren. Die Herstellung der einzelnen Verbindungen erfolgt nach folgenden Gleichungen:



4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure (XXV)

46,12 g bei 60° geschmolzenes p-Anisidin (XXIII) wurden mit 24,6 g fein verriebenem Natriumacetat und 18,9 g 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure (XXII) versetzt und das Gemisch mit Kupferpulver vermengt. Das Gemisch wurde während drei Stunden unter Anwendung eines Rückflußkühlers bei 160—170° gehalten. Die abgekühlte Schmelze wurde zwecks Entfernung der Verunreinigungen mit salzsaurem Wasser extrahiert. Aus dem Rest wurde das entstandene Nitroderivat (XXIV) mit Natriumhydroxydlösung gelöst und das entsprechende Salz von XXIV mit beliebiger Mineralsäure oder Essigsäure gefällt. Die Umkristallisierung erfolgte aus Eisessig, die Trocknung in Vakuum. Man erhielt gelbe Kristalle.

Schmp.: 233°. Ber. N 9,71. Gef. N 9,51%.

Die katalytische Reduktion von XXIV liefert das ebenfalls gelbe Aminoprodukt (XXV), das aus methylalkoholischer Lösung in Form des salzsauren Salzes gefällt wurde.

Ber. N 9,50 (auf das salzsaure Salz berechnet). Gef. N 9,20%.

4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure-anilid (XXX)

XXIV wurde in Thionylchlorid gelöst, die Lösung eingedampft und derart das 2-Carbonsäurechlorid (XXVI) erzeugt, welches gleich der Herstellung des 2-Sulfonsäureanilids mit Anilin das grünlich gelbe Nitroprodukt (XXVII) lieferte.

Schmp.: 178°.

Die Reduktion wurde mit Wasserstoff wie üblich in der methylalkoholischen Suspension durchgeführt. XXX entstand in Form von gelblich grünem Niederschlag.

Sp.: 168°. Ber. N 12,60. Gef. N 12,20%.

4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsaurer-methylester (XXXI)

Herstellung aus XXVI und Natriummethylat in analoger Weise wie XIX. Schmp. des Nitroproduktes (XXVIII) 151—152°. Die gelbe Aminoverbindung (XXXI) wird aus methylalkoholischer Lösung in Form des salzsauren Salzes erzeugt.

Ber. (auf das salzsaure Salz) N 9,07. Gef. N 8,69%.

Acridonderivat (XXXII)

5,18 g von XXIV wurden mit 50 ml Benzol und 4 g PCl_5 eine Stunde hindurch gekocht, wodurch das Säurechlorid (XXVI) entstand. Zum abgekühlten Gemisch wurden 5 g Aluminiumchlorid und nach 3 Stunden 5 ml konz. Salzsäure gefügt, danach die Lösung auf Eis geschüttet, das Lösungsmittel vertrieben, die ausgeschiedenen gelben Kristalle (XXIX) mit Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus 1:1 Gemisch von Anilin und Eisessig.

Schmp.: 350°.

Die Reduktion von XXIX erfolgte in methylalkoholischer Suspension katalytisch wie üblich. Das erhaltene reduzierte Produkt (XXXII) löst sich gut in Alkohol. Die Lösung ist grün und zeigt eine Fluoreszenz.

Variaminblaupikrat

Die gesättigte benzolige Lösung von 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin wurde mit ebenfalls gesättigter benzoliger Lösung von Pikrinsäure versetzt. Auf 1 Mol Variaminblau wurden 2 Mol Pikrinsäure berechnet. Der erhaltene braungelbe Niederschlag wurde nach einer halben Stunde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristalle sind nicht luftempfindlich und löslich in Wasser und Alkohol. Umkristallisation aus Alkohol. Schmp.: 164°.

Analytischer Teil**Absorptionskurven**

Aus der Reihe der erzeugten Variaminblauderivate besitzen das Benzal-, Benzyl-, Acetyl-, 2-Methyl- (IV), 3-Methoxyderivat und die Glieder der 2-Sulfonsäuregruppe (XII, XVII, XVIII, XIX, XXI), weiterhin der 2-Carbonsäuregruppe XXV, XXX, XXXI, XXXII) und endlich das Variaminblaupikrat Redoxindi-

katoreigenschaften. Die mit geeignetem Lösungsmittel aus den Leucoverbindungen bereiteten Lösungen sind farblos oder gelb. In saurer Lösung entsteht auf Einwirkung von Oxydationsmitteln zuerst ein blaues, oder violett blaues dann ein rotes Oxydationsprodukt. Bei einigen Verbindungen, wie im Falle

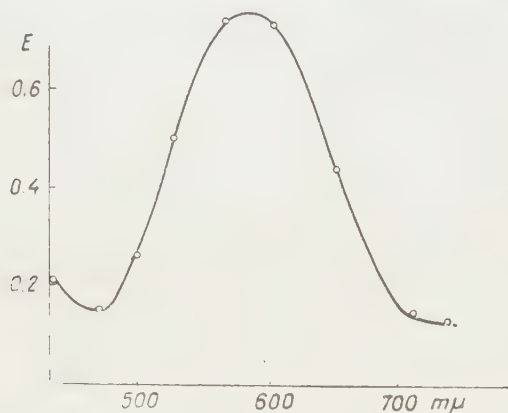


Abb. 1. Absorptionskurve des blauen Oxydationsproduktes von 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure (XII)

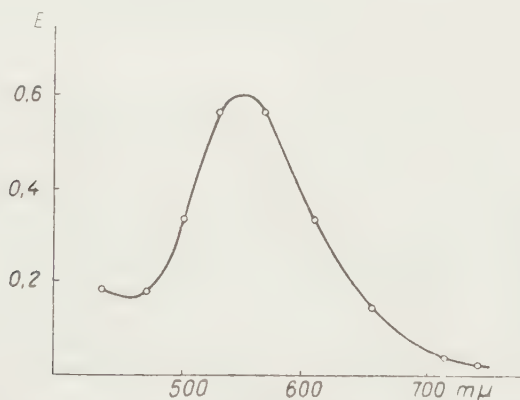


Abb. 2. Absorptionskurve des blauen Oxydationsproduktes von 4-Amino-2-methyl-4'-methoxy-diphenylamin (IV)

des Triphenylamin- und 2-Aminoderivats, entsteht nur vorübergehend das blaue Produkt. Zur Endpunktindikation von Redoxvorgängen ist der Farbumschlag von Farblos nach Blau geeignet. Die Variaminblauerivate können folglich zur Indikation von in saurem Medium ablaufenden Redoxvorgängen herangezogen werden.

Abb. 1. zeigt die Absorptionskurve des blauen Produktes von Variaminblau-2-sulfonsäure (XII). Das Absorptionsmaximum liegt zwischen 570 und

610 $m\mu$. Die anderen Glieder der 2-Sulfonsäuregruppe (XVII, XVIII, XIX, XXI) besitzen dasselbe Maximum. Bei der Oxydation des 2-Methylproduktes (IV), der Glieder der Carbonsäuregruppe (XXV, XXX, XXXI, XXXII) und des Variaminblaupikrats entsteht eine mehr violette Färbung. Das Maximum dieser Verbindungen liegt zwischen 530 und 570 $m\mu$, wie dies die auf Abb. 2 dargestellte Absorptionskurve des 2-Methylproduktes (IV) zeigt. Das Maximum des

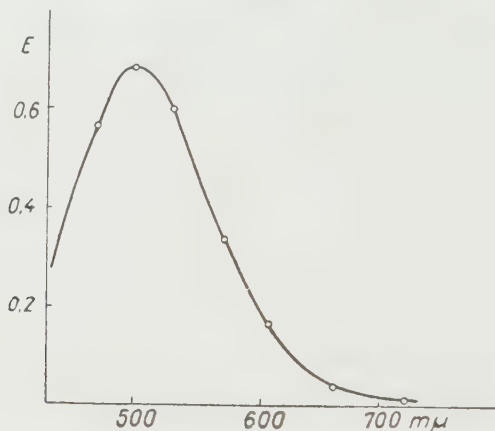


Abb. 3. Absorptionskurve des roten Oxydationsproduktes von 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure (XII)

roten Produktes ist zwischen 500—530 $m\mu$. (Abb. 3. Absorptionskurve der Variaminblau-2-sulfonsäure XII).

Die Ermittlung der Absorptionskurven erfolgte mit Hilfe eines Pulfrich Photometers. In einem 50 bzw. 100 ml Meßkolben wurden zu einer 0,01 n Salzsäurelösung 2 ml 0,01 m oder 0,001 m Farbstofflösung pipettiert, die zwecks Erreichung der blauen Färbung mit 1 oder 0,1 ml 0,01 n Chlor- bzw. Bromwasser, zwecks Erreichung der roten Färbung mit überschüssigem Chlor- bzw. Bromwasser versetzt wurden. Nach Auffüllung des Kolbens mit 0,01 n Salzsäure wurde die Absorptionskurve sofort aufgenommen.

Beständigkeit der oxydierten Produkte

Um die Redoxpotentiale zu bestimmen, mußten die Variaminblauderivate einer potentiometrischen Titration unterworfen werden. Vorher wurde aber die Beständigkeit des aus dem reduzierten Produkt und dem blauen oder violettblauen Oxydationsprodukt bestehenden Systems untersucht. Die Beständigkeit kann zahlenmäßig durch die Potentialstabilitätswerte ausgedrückt werden. Die Potentialstabilität charakterisiert man mit den Differenzen der nach einer gewissen Oxydation sofort abgelesenen und nach einer bestimmten Zeit beobachteten Potentialwerten.

Bei diesen Untersuchungen konnten die Derivate in drei Gruppen geteilt werden. In Abb. 4 sind die Potentialstabilitätswerte bei pH 2 von Variaminblau,

Variaminblau-2-sulfonsäure (XII) und Variaminblau-2-carbonsäureester (XXXI) als charakteristische Beispiele der drei Gruppen dargestellt. Das Potential ändert sich im Falle von Variaminblau, von dem 2-Methylprodukt (IV), von Variaminblaupikrat und interessanter Weise von 2-Carbonsäureanilid (XXX) innerhalb 10 Minuten nicht. Die Farbenintensität der Lösungen nimmt ebenfalls nicht ab. (Siehe Kurve I.) Die Potentiale der Sulfonsäuregruppe (XII, XVII, XVIII, XIX, XXI) nehmen mit der Zeit langsam ab. Dies ist mit dem allmählichen Verbleichen und endlich vollständigen Verschwinden der Farbe begleitet.

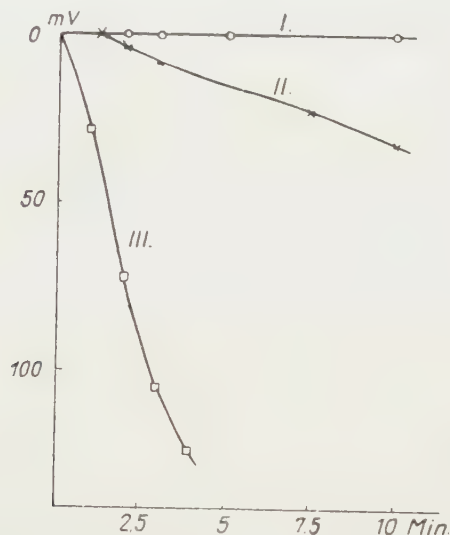


Abb. 4. Die Potentialstabilität der Variaminblauderivate

(Siehe Kurve II.) Die Potentiale der Systeme bestehend aus den entsprechenden reduzierten und oxydierten Formen der Variaminblau-2-carbonsäure (XXV), deren Ester (XXXI) und der akridonartigen Verbindung (XXXII) sind ganz unbeständig (Kurve III). Da bei den Derivaten von Gruppen II und III eine Potentialabnahme beobachtet wurde, müssen wir mit der Zersetzung der oxydierten Form rechnen.

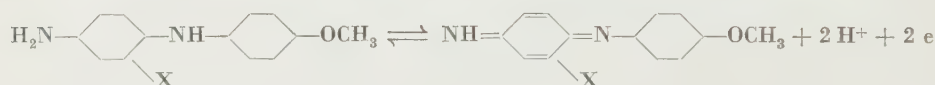
Die Potentialstabilitätskurven geben einerseits Auskunft über die Aufnahme der potentiometrischen Titrationskurven, anderseits über die Anwendungsmöglichkeit der Variaminblauderivate als Indikatoren. Die der Kurve I entsprechenden Derivate können kontinuierlich oxydiert werden. Auch im Falle der durch Kurve II charakterisierten Verbindungen ist das Potential noch genügend stabil um die binnen 3–4 Minuten aufgenommenen potentiometrischen Titrationskurven noch gut auswerten zu können. Die potentiometrische Untersuchung der in die dritte Gruppe gehörenden Verbindungen kann nur durch eine stufenweise Aufnahme der Kurve erfolgen. Aus dem Angeführten folgt,

daß zu Indikationszwecken nur ein solches Derivat geeignet ist, das keine oder nur eine sehr geringe, die Zersetzung der oxydierten Form bedeutende, Potentialerniedrigung und damit verbundene Farbenstärkeabnahme zeigt. Aus diesem Grunde eignen sich aus der Reihe der erzeugten Variaminblauderivate das 2-Methylprodukt (IV), das Variaminblaupikrat, das 2-Carbonsäureanilid (XXX) und die verschiedenen Sulfonsäurederivate (XII, XVII, XVIII, XIX, XXI) als gut brauchbare Indikatoren.

Die Bestimmung der Potentialstabilität erfolgte folgendermaßen: 2 ml der entsprechenden verdünnten Farbstofflösung wurden mit 50 ml 0,01n Salzsäure und 1 ml 0,01n Chlor- bzw. Bromwasser versetzt und die zeitliche Änderung des Potentials zwischen einer Platin- und gesättigten Kalomelektrode in Stickstoffatmosphäre mit Hilfe eines Metrohm-geräts beobachtet.

Untersuchung der redoxpotentialverschiebenden Wirkung der Substituenten

Das Umschlagspotential, d. h. das Redoxnormalpotential des aus der reduzierten Form und der blauen oder violettblauen oxydierten Form bestehenden Systems wurde durch potentiometrische Titration bestimmt. Da in der angenommenen Elektrodenreaktion laut folgender Gleichung auch Wasserstoffionen beteiligt sind, ist das Umschlagspotential vom pH abhängig:



Die potentiometrischen Titrationskurven wurden kontinuierlich oder stufenweise derart aufgenommen, daß die farblose Lösung der reduzierten Derivate mit Chlor- bzw. Bromwasser oxydiert wurde. Der Inflexionspunkt der unteren horizontalen Strecken der Kurven, d. h. der zur 50%igen Oxydation gehörende Potentialwert bedeutet das Umschlagspotential. Die Auswertung erfolgte auf Grund des Potentialsprunges, der mit Ausnahme der leicht zersetzbaren Verbindungen im allgemeinen dem theoretischen Äquivalenzpunkt entsprach. Die Versuche wurden bei pH 2 durchgeführt.

Im Laufe der Oxydation der alkoholischen Lösung des 2-Methylproduktes (IV) erschien eine allmählich intensiver werdende violettblaue Farbe, die beim Potentialsprung ins Rote umschlug (Abb. 5). Bei der Oxydation der wäßrigen Lösungen von den 2-Sulfonsäurederivaten (XII, XVII, XVIII, XIX, XXI) und dem 2-Carbonsäureanilid (XXX) wurde die Farbe anfänglich blau, nach dem Potentialsprung violett und endlich auf Einwirkung von überschüssigem Oxydationsmittel rot. (Abb. 6, stufenweise Titrationskurve von XII). Bei den unbeständigen Verbindungen verschwindet die blaue Farbe schon am Anfang der kontinuierlichen Titration (2-Carbonsäure), bei stufenweiser Titration verbleibt die Farbe bis zum Potentialsprung, wonach sie ins Violettrote umschlägt (2-Carbonsäure-ester). Das stark gelbe Variaminblaupikrat zeigte während der Titration ver-

schiedene blaugelbe Mischfarben, nach dem Sprung wurde die Lösung violett und endlich in Anwesenheit von überschüssigem Oxydationsmittel rot.

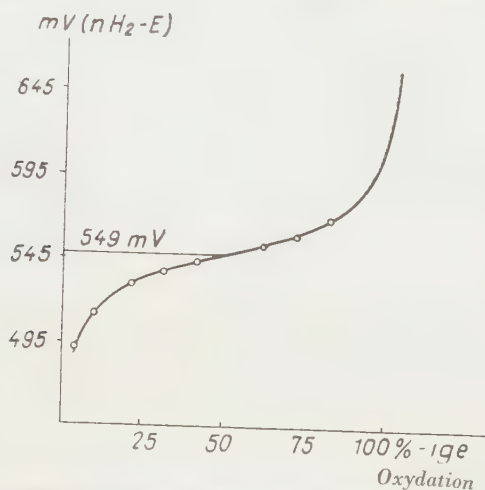


Abb. 5. Potentiometrische Titrationskurve von 4-Amino-2-methyl-1'-methoxy-diphenylamin (IV)

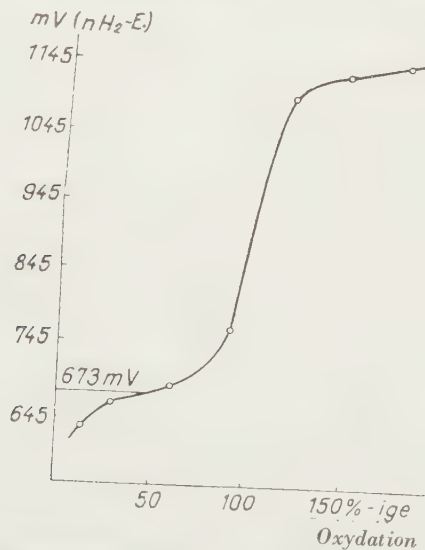


Abb. 6. Potentiometrische Titrationskurve von 4-Amino-1'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure (XII)

Die Ausführung der potentiometrischen Titrationen erfolgte folgendermaßen:

a) *Kontinuierlich*: zu 50 ml mit Stickstoff luftbefreiter 0,01n Salzsäurelösung wurden 1–5 ml einer vorangehend mit Wasserstoff in Anwesenheit von Palladiumkohle reduzierten und in Stickstoffatmosphäre filtrierten, verdünnten Farbstofflösung pipettiert und das Gemisch mit 0,01n Chlor- bzw. Bromwasser oxydiert. Nach Zusatz der einzelnen Anteile der Oxydationslösung wurde nur die Dauer der Einstellung des Elektrodengleichgewichtes festgestellt und die Potentialwerte sofort abgelesen. Die Titrationen wurden in Stickstoffatmosphäre zwischen Platin- und Kalomelektroden ausgeführt. Die pH-Bestimmung erfolgte mit Wasserstoffelektrode.

b) *Stufenweise*: zu einer gewissen Menge des Farbstoffes wurde eine gewisse Menge der Oxydationslösung, z. B. 0,5 ml 0,01n Bromwasser gefügt und der sich ergebende Potentialwert nach Einstellung des Elektrodengleichgewichtes abgelesen. Danach wurde dieselbe Menge der Farbstofflösung genommen und mit einer anderen Menge der Oxydationslösung, z. B. 1 ml Chlorwasser, versetzt und das Potential wiederum bestimmt, usw.

Die bei pH 2 gefundenen Umschlagspotentialwerte der besprochenen Variaminblauderivate sind aus Tab. II ersichtlich.

Tabelle II

Verbindung	E'_0 mV/n H ₂ pH = 2,0	E'_0 Verschiebung mV
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin	600	—
2-4-Diamino-4'-methoxy-diphenylamin	420	—180
4-Amino-3-4'-dimethoxy-diphenylamin	530	—70
4-Amino-2-methyl-4'-methoxy-diphenylamin (IV)	553	—47
Variaminblaupikrat	587	—13
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäureanilid (XXX)	642	+42
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäureanilid (XVII)	669	+69
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäureanisidid (XVIII)	670	+70
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure (XII)	673	+73
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäuremethylester (XIX)	678	+78
2-Amino-7-methoxy-9-phenthiasin-dioxyd (XXI)	680	+80
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure (XXV)	692	+92
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-carbonsäuremethylester (XXXI)	693	+93

Das Umschlagspotential der Grundverbindung wird in höchstem Maße durch die Aminogruppe erniedrigt, die wegen ihres einsamen Elektronenpaares über eine starke Elektronendonator-Eigenschaft verfügt. Leider kann diese Verbindung (2-4-Diamino-4'-methoxy-diphenylamin) wie darüber schon berichtet wurde, im Laufe der Oxydation teilweise leicht eine o-chinoidale Struktur annehmen, weshalb sie nicht genügend reversibel indiziert, um sie als Redoxindikator anwenden zu können. Die Methoxy- und Methylsubstituierung verursacht ebenfalls eine Potentialerniedrigung und zwar in der durch FIESER und THOMPSON [4] bei den Dimethylindoanilinen beobachteten Reihenfolge, wenn auch mit anderen Zahlenwerten. Das Umschlagspotential der 2-Sulfonsäurederivate (XII, XVII, XVIII, XIX, XXI) ist positiver als das des Variaminblaus. Die verschiedenen 2-Sulfonsäurederivate zeigen zahlenmäßig fast dieselben Potentialwerte. Daraus kann gefolgert werden, daß die auf den Benzolkern ausgeübte elektronenanziehende Wirkung der Sulfonsäuregruppe durch weitere Bindungen außerhalb des Kerns nicht mehr beeinträchtigt wird. Dasselbe betrifft auch die 2-Carbonsäurederivate (XXV, XXX, XXXI, XXXII), mit Ausnahme des 2-Carbon-

säureanilids (XXX), dessen Redoxpotential nur mit 42 mV über dem des Variaminblaus liegt und deswegen auch viel stabiler ist als die übrigen Carbonsäureverbindungen. Das Potential des Variaminblaupikrats, wie auch das der schon früher hergestellten Acetyl-, Benzal- und Benzylprodukte entspricht ziemlich dem des Variaminblaus.

Es kann also zusammenfassend behauptet werden, daß die elektronenanziehende bzw. elektronenabstoßende Wirkung der verschiedenen Substituenten mit Hilfe von Redoxpotentialmessungen obwohl nur annähernd, doch zahlengemäß charakterisiert werden kann.

Reversibilität der variaminblauartigen Redoxsysteme

Zahl der im Vorgang teilnehmenden Elektronen

Die aus dem reduzierten Farbstoff und dem blauen oder violettblauen Oxydationsprodukt bestehenden Systeme sind sowohl als Indikatoren als auch

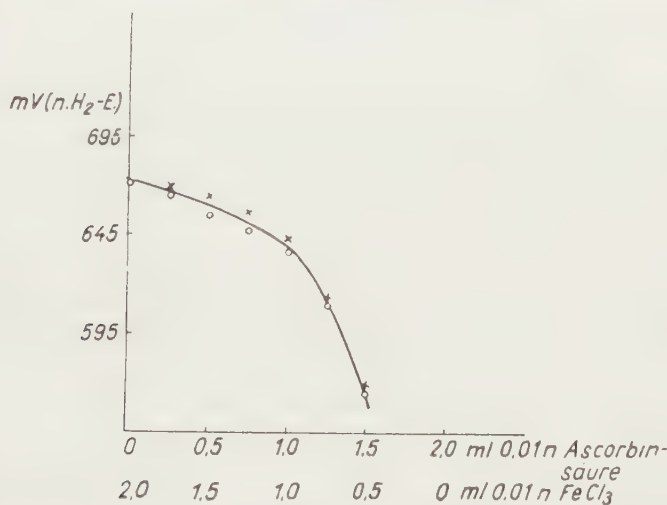


Abb. 7. Potentiometrische Oxydations- und Reduktionskurve von 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfonsäure (XII)

○ ○ ○ Potentialwerte, gemessen bei Oxydation
 × × × Potentialwerte, gemessen bei Reduktion

als Redoxsysteme reversibel. Das Elektrodengleichgewicht stellt sich schnell ein, die Potentialwerte sind gut reproduzierbar. Das blaue Produkt wandelt sich auf Einwirkung von Reduktionsmitteln zur farblosen Leucoverbindung um. Selbst das rote Produkt kann, falls das Oxydationsmittel nicht im allzu großen Überschuß anwesend ist, zum farblosen Produkt reduziert werden. Infolge einer gewissen Zersetzung des roten Produktes verläuft dieser Vorgang jedoch nicht mehr quantitativ. Abb.

7 zeigt beispielsweise die Titrationskurve der Variaminblau-2-sulfonsäure (XII). Die für verschiedene Redoxproportionen mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung und des Redoxnormalpotentials berechneten Potentialwerte stimmen mit den gemessenen Werten gut überein. Zwei Beispiele dafür enthält Tabelle III (Variaminblau-2-sulfonsäureanilid (XVII) und Variaminblaupikrat.)

Aus dem Äquivalenzpunkt der potentiometrischen Titrationen konnte die Zahl der im Vorgang beteiligten Elektronen nicht in befriedigender Weise bestimmt werden, oder besser ausgedrückt, es konnte nicht bestimmt werden, welche Färbung dem Oxydationsprodukte der Oxydation mit zwei Elektronen entspricht. In der Nähe des Endpunktes erhielt man nämlich, wahrscheinlich infolge der Zersetzung der chinonartigen Verbindungen, keine stabile Potentialwerte, deshalb wurden die Kurven deformiert. Die bis zum Potentialsprung verbrauchte Maßlösung deutet annähernd auf einen Vorgang mit zwei Elektronen. Es wird versucht diese Frage eindeutig auf polarographischen Weg zu klären.

Tabelle III

Oxydationsgrad %	Potential, mV	
	berechnet	gemessen
Variaminblaupikrat		
20	567	565
30	574	571
40	580	579
50	585	585
60	590	593
70	596	599
80	603	609
Variaminblau-2-sulfonsäureanilid (XVII)		
20	659	656
30	666	664
40	672	661
50	677	677
60	682	681
70	688	687
80	701	697

Verfasser sprechen É. KISVARSÁNYI und L. PÓLOS für die Mithilfe bei den Versuchen ihren Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

In das Variaminblaugrundmolekül wurden verschiedene nucleophile bzw. elektrophile Gruppen substituiert, dadurch erhielt man Derivate des Variaminblaus, die verschiedene Redoxpotentiale besitzen und von denen mehrere als Indikatoren herangezogen werden können. Die Redoxpotentialverschiebungen liefern, wenn bloß annähernd, zahlengemäße Werte über den nucleophilen bzw. elektrophilen Charakter der einzelnen Substituenten. Die neuen Indikatoren sind auch aus elektrochemischem Gesichtspunkte reversibel.

LITERATUR

1. L. ERDEY, A. BODOR: *Z. anal. Chem.* **137**, 410 (1953).
2. L. ERDEY, E. ZALAY, E. BODOR: *Acta Chim. Hung.* **12** 251 (1957).
3. L. F. FIESER, H. T. THOMPSON: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 376 (1939).

PREPARATION AND REDOX POTENTIALS OF DERIVATIVES OF VARIAMINEBLUE

L. ERDEY, É. BÁNYAI, A. ZALAY and M. TÉSY

(*Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest*)

Received October 2, 1956.

Summary

When various groups of electron repulsive and attractive action, respectively, were substituted in the basic molecule of variamineblue, derivatives of variamineblue with different redox potentials were obtained. Several derivatives of this type proved suitable as indicators. The shifts in redox potentials, although only approximately, yield numerical values characterizing the electron attractive and electron repulsive nature, respectively, of various substituents. The newly prepared indicators proved to be reversible, from the point of view of electrochemistry, as well.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОСНОВНОГО ВАРИАМИН-СИНЕГО И ХИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Л. ЭРДЕИ, Э. БАНЬАИ, А. ЗАЛАИ и М. ТЕШИ

(*Институт общей химии Технического университета, г. Будапешт*)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

В случае замещения в основной молекуле вариамин-синего различных отталкивающих или притягивающих электроны группировок, образуются производные вариамин-синего, окислительно-восстановительные потенциалы которых различные. Многие из них оказались пригодными в качестве индикаторов. Сдвиги окислительно-восстановительного потенциала дают, хотя только приблизительные, но все же числовые величины о притягивающем или отталкивающем электроны характере отдельных заместителей. Новые индикаторы являются обратимыми и с электрохимической точки зрения.

Prof. Dr. László ERDEY

Éva BÁNYAI

Endre ZALAY

Mária TÉSY

Budapest, XI. Gellért tér 4.

REDOXTITRATIONEN IN NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGEN

L. ERDEY und GY. RÁDY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956*

Die chemischen Vorgänge in nichtwässrigen Lösungen wurden im wesentlichen zuerst von WALDEN und Mitarbeiter [25] am Anfang dieses Jahrhunderts systematisch studiert. Sie untersuchten das elektrochemische Verhalten der Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd, in Thionylchlorid, weiterhin in anderen organischen und anorganischen Lösungsmitteln. Zur selben Zeit befaßten sich auch FRANKLIN [13] sowie KRAUSS und Mitarbeiter [19] mit ähnlichen Studien in flüssigem Ammoniak. Erst nach den erfolgreichen Ergebnissen dieser Forscher lenkte sich ein allgemeineres Interesse auf dieses Gebiet. Als schon ein ausgiebiges Versuchsmaterial zur Verfügung stand, gelangte man zur Erkenntnis, daß die Theorien der wässrigen Lösungen in wasserfreien Medien ihre Gültigkeit nicht vollständig beibehalten, deshalb versuchte man neuere, allgemeinere Theorien zu entwickeln.

Das Studium des Verhaltens der Substanzen in nichtwässrigen Lösungen führte zu tieferen Erkenntnissen über die Lösungsvorgänge und über die Natur der Reaktionen in Lösungen. Es entstanden neuere Säure-Basentheorien (BRÖNSTED [2], LEWIS [20]), laut welcher es klar wurde, daß die wässrige Lösung durchaus keinen Prototyp der Lösungen darstellt. Das Wasser ist folglich nur ein spezielles, wenn auch im praktischen Leben sehr wichtiges Lösungsmittel in der Reihe vieler anderer.

Die Möglichkeit des Arbeitens in nichtwässrigen Lösungen bedeutete auch eine Entwicklung in der analytischen Chemie. Säure-Basentitrationen in Eisessig oder in anderen wasserfreien Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen erweiterten in hohem Maße die Grenzen der Neutralisationsvorgänge. Es konnten derart auch Säuren und Basen von so geringen Dissoziationskonstanten bestimmt werden, deren Titration in Wasser nicht ausführbar ist. Es konnten weiterhin auch einige »starke« Säuren nebeneinander bestimmt werden.

Man kann nicht voraussehen, ob die Titration in nichtwässriger Lösung auch im Reich der Redox titrationen zu einer derartigen Bedeutung kommen wird, wie bei den Neutralisationsvorgängen: man kann jedoch durchaus erwar-

* Vorgetragen auf dem II. Ung. Chemikerkongreß, Budapest, im November 1955.

ten, daß das Studium dieser Möglichkeit zur weiteren Klärung der Elektrochemie der nichtwäßrigen Systeme beiträgt, weiterhin daß in richtig gewählten Lösungsmitteln die Bestimmung solcher Ionen nebeneinander durchgeführt werden kann, die sich in wäßrigen Lösungen gegenseitig stören.

Im folgenden berichten wir über Lösungs- und Redoxvorgänge in Eisessig, weiterhin über die Bestimmung einiger Ionen in Eisessig mit in Eisessig gelöster Ascorbinsäure als Maßlösung.

Einwirkung des Lösungsmittels auf das Elektrodenpotential

Die Bedingung eines Ionisationsgleichgewichtes zwischen einem Metall und seiner Lösung kann — in Betracht genommen, daß im Falle des Gleichgewichtes die maximale nützliche Arbeit einer reversiblen Umwandlung 0 beträgt — mit folgender Gleichung dargestellt werden :

$$A' = \Delta G - zF\varepsilon = 0 \quad (1)$$

Die freie Enthalpieänderung ist der Arbeit gleich, die 1 Mol Ion von z Wertigkeit beim Durchschreiten von ε Potentialdifferenz leistet ($zF\varepsilon$). Wird diese freie Enthalpieänderung in Bezug auf eine homogene Substanz mit den chemischen Potentialen bzw. der Aktivität des betreffenden Ions ausgedrückt, und dies in obige Gleichung gesetzt, so erhält man :

$$A' = \mu_{T, \text{Ion}}^0 + RT \ln a_{\text{Ion}} - \mu_{\text{Metall}}^0 - zF\varepsilon = 0 \quad (2)$$

woraus der Wert des Elektrodenpotentials (ε°)

$$\varepsilon = \underbrace{\frac{\mu_{T, \text{Ion}}^0 - \mu_{\text{Metall}}^0}{zF}}_{\varepsilon^0} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Ion}} \quad (3)$$

In der Gleichung bedeutet $\mu_{T, \text{Ion}}^0$ das chemische Normalpotential der gelösten Metallionen bei T Temperatur, μ_{Metall}^0 das chemische Potential des festen Metalls, a_{Ion} die Aktivität der Metallionen in der Lösung. Das elektrochemische Normalpotential beträgt in Lösungen von Ionenaktivitätseinheit :

$$\varepsilon^0 = \frac{\mu_{T, \text{Ion}}^0 - \mu_{\text{Metall}}^0}{zF} \quad (4)$$

Dieser Ausdruck besteht eigentlich aus zwei Gliedern :

$$\varepsilon^0 = \mu_{\text{Metall}}^0 + \mu_{\text{Lösungsmittel}}^0 \quad (5)$$

Die Komponente μ_{Metall}^0 ist von der Substanz der Elektrode abhängig, von dem Lösungsmittel jedoch unabhängig. Die Komponente $\mu_{\text{Lösungsmittel}}^0$ hängt hauptsächlich von der Solvatationsenergie des im Elektrodenvorgang

beteiligten Ions ab. Letztere ist folglich vom Lösungsmittel abhängig. Das Normalpotential ändert sich also hauptsächlich gemäß der zweiten Komponente mit dem Lösungsmittel und zwar laut BRODSKY [12] ändert sich der Wert dieser Komponente im verkehrten Verhältnis zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die Normalpotentiale ändern sich in verschiedenen Lösungsmitteln nach den reziproken Werten der Dielektrizitätskonstanten linear. Dies bewiesen KOCH [18] und HARNED [15] in mehreren Versuchen. Trotzdem muß man in Betracht nehmen, daß der Einfluß des Lösungsmittels praktisch auch noch anders wirken kann.

In den verschiedenen Lösungen können sich die Dissoziationsverhältnisse, die Aktivitäten infolge der Einwirkung des Lösungsmittels sehr unterschiedlich gestalten: In einem Lösungsmittel, dessen Dissoziationskonstante sehr niedrig ist ($D < 20$), kann es vorkommen, daß sich eine chemische Reaktion abspielt, die Ionen können sich jedoch auch zu Dipolmolekülen umwandeln oder geht dieser Vorgang noch weiter, es kommen größere Ionenkomplexe zustande, das Elektrodenpotential kann sich also in verschiedenen Lösungsmitteln sehr tiefgreifend ändern.

Die einzelnen Glieder der Spannungsreihen bedeuten im allgemeinen unter Standardverhältnissen gemessene Werte. Aus den Spannungsreihen folgert man jedoch auf die Richtung von Reaktionen, die unter gegebenen und nicht unter Standardverhältnissen verlaufen. Der Platz eines Elementes in der Spannungsreihe kann außer dem Elektrodenpotential auch noch von anderen Reaktionsbedingungen abhängen, so in verhüllter Weise auch von der Eigenionenkonzentration d. h. von der Aktivität. Deshalb gestaltet sich eine Silberelektrode negativer in einer chloridhaltigen Lösung oder lösen sich die Edelmetalle in cyanidhaltigen Lösungen unabhängig von ihrem in der Spannungsreihe eingenommenen Platz.

Es ist daher natürlich, daß das Lösungsmittel infolge seiner Teilnahme an der chemischen Reaktion einen Einfluß auf die Gestaltung der Spannungsreihe ausüben kann, in einigen Fällen sogar eine wesentliche Änderung in der Reihenfolge verursacht. Laut Untersuchungen von JANDER und SCHMIDT [17] verhalten sich z. B. Gold, Silber und Quecksilber in flüssigem Schwefelwasserstoff nicht wie Edelmetalle, sondern gehen unter Wasserstoffbildung in Lösung.

Vor kurzem zweifelte man noch daran, ob die Gleichung der Konzentrationselemente in nichtwäßrigen Lösungen überhaupt eine Gültigkeit besitzt. Heute ist man schon der Meinung, daß das grundlegende Verhalten der Elektroden in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen im wesentlichen gleich sei. Die beobachteten Abweichungen stammen zweifellos daher, daß zwischen den Quotienten der theoretisch zu benützenden Aktivitäten und den praktisch bekannten Quotienten der Konzentrationen eine Differenz besteht.

Wenn man die in nichtwäßrigen Lösungen sich ergebenden Potentiale mit in wäßrigen Lösungen befindlichen Elektroden vergleichen würde, enthielten

die Ergebnisse einen ungewissen Faktor, das sogenannte Flüssigkeitskontaktpotential. Es scheint deshalb richtiger, wenn vorderhand alle Lösungsmittel als unabhängige Systeme betrachtet werden, und für jedes Lösungsmittel das mit Wasserstoffelektrode herstellbare Nullpotential übereinkunftsmäßig definiert wird. Da aber die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Nullpotentiale nicht befriedigend verglichen werden können, hat ein quantitativer Vergleich der in verschiedenen Medien gemessenen Potentiale nicht allzuviel Sinn [14].

Redoxpotentiale in Eisessiglösungen

Zur Gestaltung der Redoxpotentiale in den einzelnen Lösungsmitteln tragen im allgemeinen dieselben Prinzipien bei, die bei der allgemeinen Betrachtung der Elektrodenpotentiale schon behandelt wurden. Den wichtigsten Faktor unter diesen bedeutet das Maß der Aktivität der betreffenden Verbindung im gegebenen Lösungsmittel, weiterhin andere solche Umstände, die das Verhältnis $\frac{[Ox]}{[Red]}$ in hohem Maße beeinträchtigen können. Diese Bedenken sind auch bei der Gestaltung der Redoxpotentiale in Eisessig gültig.

Bei allen Systemen, deren Redoxpotential in wäßrigen Lösungen pH-abhängig ist, kann ein derartiger Zusammenhang auch in Eisessig gefunden werden. CONANT und CHOW [3] untersuchten polarographisch das Redoxpotential einiger chinoidaler Verbindungen und triphenylartiger Ionen in Eisessig und fanden, daß die Potentiale sich gemäß der theoretischen Erwartung mit der Acidität der Lösung ändern, wobei die Richtungstangente der Kurven den Wert

$$\frac{E_h^0}{(ph)HAc} = -0,060$$

besitzt.

Die Untersuchungen von TOMIČEK [21] lieferten ein gleiches Resultat im Falle des Systems Cr^{VI}/Cr^{III} in Eisessig, es wurde bestätigt, daß das Redox-

Tabelle I
Redoxsystem Chrom(III)—Chrom(VI) in Eisessig

Acidität	E (Platin-Kalomel Elektroden) mV
1n HClO ₄	1150 (1112)*
0,1n HClO ₄	1107
0,01n HClO ₄	1069
0,001n HClO ₄	1026
0,0001n HClO ₄	980
Eisessig	(880)*

* Eigene Messungen

potential sich nach dem Wasserstoffpotential des Eisessigmediums richtet (Tabelle I).

Wir hatten dieselben Erfahrungen betreffs des Systems Ascorbinsäure—Dehydroaskorbinsäure. Das Redoxpotential verschiebt sich in Eisessig auf Zugabe von Natriumacetat, gleich des Verhaltens in wäßrigen Lösungen, mit wachsendem pH in negative Richtung, da die Acetationen durch Bindung des Protons die Dissoziation der Ascorbinsäure begünstigen, wodurch die Askorbat-ionenkonzentration zunimmt.

Man kann aber auch bei einigen solchen Systemen in nichtwäßrigen Lösungen eine Redoxpotentialänderung infolge der Wasserstoffpotentialänderung beobachten, die diese Eigenschaft in wäßrigen Lösungen nicht besitzen. So z. B. hängt das Redoxpotential des Systems Bromid—Brom in Eisessig vom pH der Lösung ab [22] (Tabelle II).

Tabelle II
Redoxsystem Brom—Bromid Eisessig

Acidität	<i>E</i> (Platin-Kalomel Elektroden) mV
1n CH ₃ COONa	560
0,01n CH ₃ COONa	640
0,001n CH ₃ COONa	679
Eisessig	830 (790)*
0,001n HClO ₄	930
0,01n HClO ₄	1010
1n HClO ₄	1050

* Eigene Messungen.

Diese Erscheinung wird durch folgende Annahme erklärt: in der Gegenwart von Protonen wandelt sich ein Teil der Bromidionen zu Hydrogenbromid um, da kein Wasser zur Bindung der Protonen anwesend ist. Die Aktivität der Bromidionen nimmt demzufolge ab, wodurch der Wert des Quotienten $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$ zunimmt. Der Wert des Redoxpotentials nimmt folglich ebenfalls zu. In Eisessiglösung entstehen infolge der Autoprotolyse der Essigsäure nach folgender Gleichung



Acetoniumionen, die ebenfalls zur Aktivitätserniedrigung der Bromidionen beitragen. Ein Acetatzusatz drängt die Bildung der Acetoniumionen zurück. Es wächst deshalb die Aktivität der Bromide, wodurch der Wert des Redoxpotentials abnimmt.

Unsere Versuche zeigten, daß auch die Möglichkeit zur Komplexbildung in Eisessig zu solchen Redoxpotentialänderungen führen kann, die in wäßriger Lösung überhaupt nicht, oder kaum in Vordergrund treten. Das Redoxpotential des Systems $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ besitzt in Eisessig einen niedrigeren Wert als in Wasser. (Es kann z. B. durch Ascorbinsäure nicht einmal reduziert werden.) In alkalischer Lösung gestaltet sich das Redoxpotential des Systems noch negativer. In diesem Falle bewirkt, unserer Meinung nach, die komplexbildende Fähigkeit der infolge der Autoprotolyse des Lösungsmittels entstehenden Acetationen diese Redoxpotentialerniedrigung. Die Konzentration der Fe^{III} -Ionen wird nämlich, gemäß den Stabilitätskonstanten der Acetatkomplexe des Fe^{III} - und Fe^{II} , in höherem Maße erniedrigt, als die Konzentration der Fe^{II} -Ionen.

Es kann auch vorkommen, daß die Lösungsmittelwirkung des Eisessigs einen solchen Einfluß ausübt, der, wenn er auch die Werte des Redoxpotentials nicht bemerkenswert beeinflußt, die Möglichkeit der Durchführung einer gegebenen Redoxtitration stört. So führt z. B. die Jod-Ascorbinsäure Reaktion



in Eisessig zu einem Gleichgewicht, in Wasser läuft sie dagegen vollständig in Richtung nach rechts ab. Wird also zu einer Eisessig-Jodlösung überschüssige, Eisessig-Ascorbinsäurelösung gefügt, so bleibt die Lösung gelb, wird jedoch nun Wasser zugesetzt, so entfärbt sie sich sogleich. Unserer Meinung nach kann diese Erscheinung wie folgt erklärt werden: das durch die Reaktion entstehende HJ bildet mit dem anwesenden Jod HJ_3 . Diese Verbindung kann in Eisessig nur in sehr geringem Maße dissoziieren, da ihr Proton durch das Lösungsmittel nicht gebunden wird. Die Reaktion führt also zu einem Gleichgewicht, das mit Wasser verschoben werden kann. Es sei hier erwähnt, daß diese Reaktion mit Erfolg zur Wasserbestimmung benützt wurde. Das Verfahren wurde folgendermaßen ausgeführt: Man bereitete eine 0,05n Eisessig-Jodlösung, mit dieser titrierte man Eisessigproben, die einen verschiedenen Wassergehalt besaßen. Vorangehend gab man zu jeder Probe ein Löffelchen Ascorbinsäure. In der Kenntnis des Wassergehaltes der Proben wurde der Maßlösungsverbrauch graphisch als Funktion des ersteren dargestellt. Man erhielt eine exponentiale Gleichung, in deren Besitz innerhalb einer gewissen Kurvenstrecke der Wassergehalt auf Grunde des Maßlösungsverbrauches gut bestimmbar war.

Bei der Reaktion von Brom und Ascorbinsäure in Eisessig konnte keine ähnliche Erscheinung beobachtet werden, da HBr_3 eine bedeutend weniger stabile Komplexverbindung, dagegen eine stärkere Säure als HJ_3 ist. Dazu trägt noch bei, daß zwischen den Redoxnormalpotentialen der beiden Systeme eine größere Differenz besteht, als im Falle des Jods.

Aus den bisher Angeführten ist es vielleicht genügend klar, daß der Wert des Redoxpotentials eines Systems auch in Eisessiglösung ähnlich wie in wäßriger Lösung von dem Verhältnis der Konzentrationen der oxydierten und der redu-

zierten Form, und in weit mehreren Fällen als bei wäßrigen Lösungen vom Wasserstoffpotential des Mediums abhängt. Von Redoxnormalpotentialwerten kann kaum die Rede sein, da die Protonenaffinitätseinheit schwerlich mit gleicher Präzision in Eisessig wie in Wasser definiert werden kann, da ja schon Spuren von Wasser die Genauigkeit der Messung in hohem Maße beeinträchtigen.

Löslichkeit von Salzen in Eisessig

Im Eisessig besitzen wir ein ausgezeichnetes Lösungsmittel vieler organischer Verbindungen. Anorganische Verbindungen lösen sich jedoch in Eisessig viel schlechter als in Wasser, da sich die Löslichkeit eines gegebenen Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Dielektrizitätskonstante in gleichem Sinne ändert. (Wasser 78.84 bei 25° C. Eisessig ungefähr 6 bei 25° C.) Die Untersuchung der Löslichkeit der anorganischen Verbindungen in Eisessig klärte mehrere Zusammenhänge. DAVIDSON [4] unternahm diesbezüglich mehrere qualitative Versuche, aus deren Reihe in Bezug auf die Ausführung von Redox-titrations folgende Feststellungen benützt werden können: Eisen(III)chlorid ist gut löslich. Silbernitrat und Quecksilber(II)chlorid sind schlecht löslich. Quecksilber(I)chlorid, Silbersulfat, Kupfersulfat und Eisen(III)sulfat sind unlöslich. Abgesehen von einigen Ausnahmen, sind die in Wasser schwer löslichen Verbindungen in Eisessig unlöslich. Die Löslichkeit der einzelnen Metallacetate in Eisessig ist dem Verhalten ihrer Analoga, den Metallhydroxyden in Wasser sehr ähnlich. In beiden Lösungsmitteln kann eine breite Skala der Löslichkeit von den gut löslichen Alkaliverbindungen bis zu den weniger elektropositiven Verbindungen aufgestellt werden.

Es wurden gefunden, daß Jod, Jodmonochlorid, Kalium- und Natriumpermanganat (letzteres besser), Chromsäure, salzsaures Gold(III)chlorid und Ammoniumvanadat gut, dagegen Alkalibromat, Alkalijodat, Ammoniumpersulfat und Cer(IV)sulfat praktisch nicht, oder nur in sehr geringem Maße in Eisessig löslich sind.

Die löslichkeitbegünstigende Wirkung fremder Salze kann in Eisessiglösung ebenfalls beobachtet werden [1]. Diese Wirkung ist hier aber viel bedeutender als in Wasser, da der Aktivitätskoeffizient des Elektrolytes bei zunehmender Salzkonzentration in Lösungen von geringer Dielektrizitätskonstante, viel schneller abnimmt.

Der Eigenioneneffekt gestaltet sich auch ähnlich dem des Wassers, jedoch ist er geringer als der Fremdioneneffekt. Die Löslichkeit von Zinkacetat in Eisessig wird innerhalb gewisser Grenzen durch den Zusatz von Natriumacetat ebenso erhöht, wie der Zusatz von Natriumhydroxyd die Löslichkeit des Zinkhydroxyds in Wasser begünstigt [5]. Im Gegensatz zum Verhalten des Blei(II)-acetats, das sich dem Zinkacetat ähnlich verhält, sinkt die Löslichkeit des Blei(IV)acetats mit der Konzentrationszunahme von Natriumacetat [6]. Dieses

Verhalten des Blei(IV)acetats kann als ein typisches Beispiel der Aussalzung der Nichtelektrolyte betrachtet werden. Die ausgesprochene Nichtelektrolyteigenschaft des Blei(IV)acetats zeigt auch das sehr geringe Leitvermögen seiner Lösung.

Diese Gesichtspunkte geben wertvolle Ratschläge zur Bereitung der Eisessig-Maßlösungen. So kann man z. B. eine 0,01m Eisessig-Silbernitratlösung durch Zusatz von 0,2 Mol Lithiumnitrat bereiten, trotz daß gemäß der Löslichkeit des Silbernitrats in Eisessig nur eine 0,003m Lösung hergestellt werden könnte.

Redox titrationen in Eisessiglösung

Bisher ist die Zahl der ausgearbeiteten Redox titrationsverfahren in nicht-wäßrigen Lösungen bzw. in Eisessig noch sehr gering. TOMÍČEK und Mitarbeiter [23, 24] befaßten sich zuerst mit dieser Möglichkeit. Sie veröffentlichten auch einige Verfahren, die zur Bestimmung mancher organischer und anorganischer Substanzen geeignet waren. Als Maßlösungen dienten Brom-, Chromsäure-, Permanganat-, Jodmonochlorid-, Titan(III)chlorid-, Arsen trioxyd-, und Dithionit in Eisessig. Aus der Reihe dieser bewährte sich besonders die Eisessigbromlösung bei einigen Arzneimittelbestimmungen [26].

HINSVARK und STONE [16] titrierten mit Eisessig—Eisen(II)perchloratmaßlösung Chromsäure und Natriumpermanganat mit gutem Erfolg. Die Maßlösung wurde in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt und auch die Titration unter Luftausschluß durchgeführt.

Die wäßrige Lösung der Ascorbinsäure bewährte sich als eine sehr gut reduzierende Maßlösung, mit deren Hilfe viele Ionen maßanalytisch bestimmt werden konnten [8, 9]. Wir versuchten ihre Anwendung auch in Eisessigmedium.

Der zur Lösung benützte Eisessig durfte keine reduzierenden Stoffe und Metallsuren enthalten. Deshalb wurde er vorangehend in Anwesenheit von Chromsäure unter Anwendung eines Rückflußkühlers 1/2—1 Stunden hindurch gekocht und dann abdestilliert. Das Wasser wurde durch Ausfrieren entfernt und dies durch Schmelzpunktbestimmung kontrolliert (Schnip. des Eisessigs 16,6°). Man kann den Wassergehalt des Eisessigs auch nach KARL FISCHER bestimmen, dann mit berechneter Menge Essigsäureanhydrid versetzen und unter einem Rückflußkühler kochen. Es ist zweckmäßig den Wassergehalt nochmals zu kontrollieren und zur Arbeit womöglich nur einen vollständig wasserfreien Eisessig zu benützen, wenn auch Wassersuren bei Redox titrationen nicht in solchem Maße stören, wie bei den Neutralisationsvorgängen.

Die Ascorbinsäure ist in Eisessig ziemlich schlecht löslich. Eine 0,05n Lösung kann man aber leicht bereiten. 1,12 g Ascorbinsäure wog man in 250 ml 60° warmen Eisessig und rührte eine halbe Stunde durch ein magnetisches

Rührwerk. Dies genügte zum vollständigen Auflösen. Die Titerstellung erfolgte auf Eisessigbromlösung (8 g Brom in 1 Liter Eisessig) oder in wäßriger Lösung jodometrisch. Die Eisessig-Askorbinsäurelösung ist etwas unbeständiger als die wäßrige, da Eisessig den Sauerstoff besser löst als Wasser. Der Wirkungswert der Lösung nimmt täglich mit etwa 0,5% ab.

Man kann zwar auch eine 0,1n Askorbinsäurelösung bereiten, wenn 1 Mol wasserfreies Natriumacetat zu 1 Liter Eisessig gefügt wird. Da jedoch unter diesen Umständen das Redoxpotential des Systems viel negativer wird, erfolgt die Wirkungswertabnahme rascher. Deshalb werden solche Lösungen zur allgemeinen Verwendung nicht empfohlen, obzwar sie zu einigen Bestimmungen wegen des entsprechenden Redoxpotentials geeignet waren. In den meisten Fällen wurde das gewünschte Redoxpotential durch Natriumacetatzusatz während der Titration eingestellt.

Die zur Titerstellung benützte Eisessigbromlösung soll man in dunkler Flasche an einem kühlem Orte aufbewahren. Da die Tension des Broms in Eisessig vernachlässigt werden kann, ist die Lösung lange Zeit beständig. Ihre Titerstellung erfolgte in wäßriger Lösung auf arsenige Säure oder jodometrisch.

Die Titrationen wurden mit einer Mikrobürette zwischen Platin- und gesättigter wäßriger Kalomelektrode — also die Difussionspotentiale außer Acht lassend — unter magnetischem Umrühren potentiometrisch, mit Hilfe eines Elektronenröhregeräts durchgeführt.

a) Brombestimmung

Eine bekannte Menge von 0,05n Eisessigbromlösung wurde in Eisessig pipettiert und mit 0,05n Eisessigaskorbinsäurelösung kalt titriert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes stellen sich die Potentiale langsam ein, deshalb ist es zweckmäßig nach Zusatz der einzelnen Lösungsanteile 1—2 Minuten zu warten. Die in Abb. 1 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß Askorbinsäure mit zwei Äquivalenten Brom reagiert und, wie in wäßriger Lösung, zu Dehydroaskorbinsäure umgewandelt wird.

b) Goldbestimmung

Eine 0,05n Eisessiggold(III)-lösung wurde durch Einwaage von $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ bereitet, deren Wirkungswert man nach Reduktion mit Askorbinsäure gravimetrisch bestimmte. Eine bekannte Menge dieser Lösung wurde zu Eisessig pipettiert und dann mit 0,05n Askorbinsäure titriert. Bei der in der Abb. 2 mit I bezeichneten Titrationskurve kann auf Einwirkung der Maßlösung eine beständige Potentialabnahme beobachtet werden. Dies bedeutet, daß in solcher Lösung das Gold(III) durch Askorbinsäure nicht im gewünschten Maße reduziert werden

kann. An der mit * bezeichneten Stelle wurden 0,5 g wasserfreies Natriumacetat zur Lösung gefügt und dann weiter titriert. Im Äquivalenzpunkt erfolgte ein deutlicher Potentialsprung. Wurde Natriumacetat anfänglich der zu titrierenden

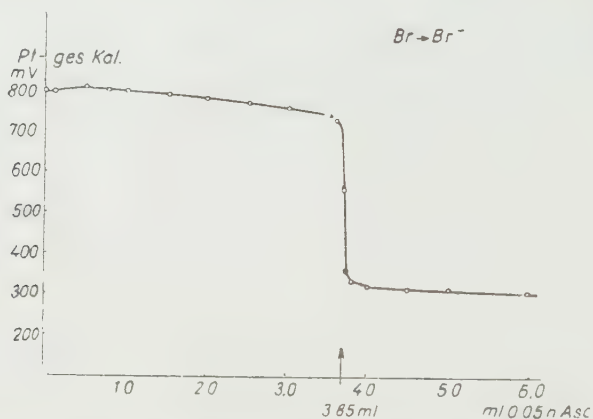


Abb. 1. Titration von 3,90 ml 0,05n Eisessigbromlösung in 15 ml Eisessig mit 0,05n Eisessig-Askorbinsäuremaßlösung

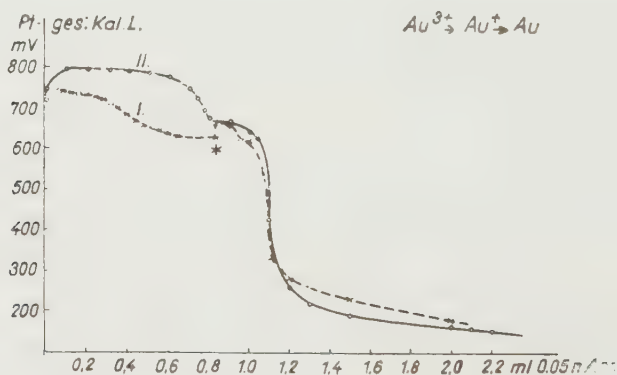


Abb. 2. Titration von 1,1 ml 0,05n Au(III)-Lösung in 15 ml Eisessig mit 0,05n Askorbinsäurelösung.

I. Bei $\times 0,5$ g Natriumacetat zugesetzt

II. Am Anfang der Titration 0,4 g Natriumacetat zugesetzt

Lösung beigefügt (Kurve II), so verlief die Kurve ganz ähnlich wie die der wäßrigen Lösung [11]. Anfänglich wächst das Potential wegen des höheren Redoxpotentials des Systems Au(I)—Au, bei 2/3 Titration ist die Au(III)-Au(I) Potentialerniedrigung deutlich sichtbar. Im Äquivalenzpunkt kann die Potentialänderung gut gemessen werden.

c) Quecksilberbestimmung

Die 0,1n Quecksilberlösung wurde durch Einwaage berechneter Menge Quecksilber(II)acetats bereitet, das in Eisessig gelöst wurde. Eine bekannte Menge dieser Lösung wurde mit Eisessig versetzt und mit 0,1n Eisessig-Askorbinsäurelösung titriert. Das Liter der Maßlösung enthielt noch 1 Mol Natriumacetat. Die potentiometrische Kurve der Quecksilberbestimmung ist ganz ähnlich dem

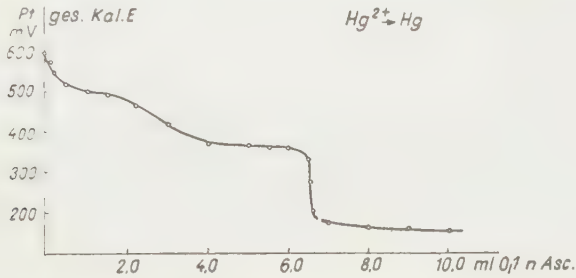


Abb. 2. Titration von 5 ml 0,1n Hg(II)-Lösung in 15 ml Eisessig mit 0,1n Ascorbinsäuremaßlösung ($F = 0,762$), die 1 Mol Natriumacetat enthielt

Verlauf der Kurve in Wasser [10] (Abb. 3). Undeutlich kann man auch die Reduktion $\text{Hg(II)} \rightarrow \text{Hg(I)}$ wahrnehmen. Im Äquivalenzpunkt ist der Potential-sprung gut ersichtlich.

d) Permanganatbestimmung

Zu 5 ml (Kurve I) bzw. 10 ml (Kurve II) einer 0,04n Eisessigpermanganatlösung wurden 15 bzw. 10 ml Eisessig gefügt und das Gemisch mit 0,05n Ascorbin-

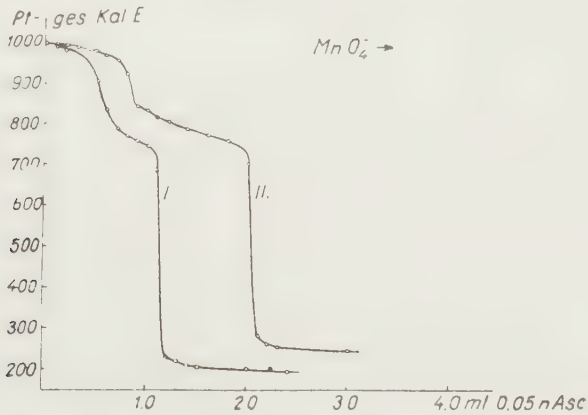


Abb. 4. Titration einer 0,04n Kaliumpermanganatlösung in Eisessig mit 0,05n Ascorbinsäuremaßlösung.

- I. 5 ml KMnO_4 + 15 ml Eisessig
- II. 10 ml KMnO_4 + 10 ml Eisessig

säurelösung titriert. Auf das Meßgerät wurde eine Gegenspannung geschaltet und die Titration von der Einteilung 1000 begonnen. Der ursprüngliche Potentialwert der Lösung war über 1200 mV. (Zwischen Platin- und gesättigter Kalomелеlektrode.) Nach den Versuchsergebnissen zeigt ein deutlicher Potential-sprung die Beendigung der Reaktion an (Abb. 4), der mit ziemlicher Genauigkeit reproduziert werden kann. Die Stöchiometrie des Vorganges bedarf noch einer Erklärung.

e) Bestimmung anderer Ionen

Außer den angeführten Verbindungen wurden noch Blei(IV)acetat, Ammoniumvanadat, Chromsäure und Jodmonochlorid in Eisessig-Medium mit Eisessig-Ascorbinsäure titriert. In saurer bzw. acetathaltiger Lösung ergaben sich in allen Fällen meßbare Potentialsprünge. (Im Falle des Blei(IV)acetats betrug der Sprung z. B. ungefähr 550 mV.) Die Stöchiometrie der Vorgänge ist noch ungeklärt. Die Bestimmungsversuche von Jod, Silber, Arsen und Eisen(III) waren erfolglos.

Im weiteren ist es geplant, die noch ungeklärten stöchiometrischen Verhältnisse einiger Reaktionen zu untersuchen, weiterhin die Bestimmung des Redoxnormalpotentials des Systems Ascorbinsäure—Dehydroascorbinsäure sowie anderer Redoxsysteme und deren Abhängigkeit vom Wasserstoffpotential der Eisessiglösung zu ermitteln. Mit praktischen Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen Verfahren und mit der Möglichkeit von visualen Endpunktindikationen wollen wir uns ebenfalls befassen.

Wir danken GÉZA SIPOSS für die Mithilfe bei den Versuchen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die maßanalytische Bestimmung von Brom, Gold(III) und Quecksilber(II) in Eisessiglösung mit Eisessig-Ascorbinsäuremaßlösung unter Anwendung potentiometrischer Endpunktindikation durchgeführt. Es wurde weiterhin festgestellt, daß eine ähnliche Titration von Jodmonochlorid, Permanganat, Chrom(VI), Vanadin(V) ebenfalls möglich ist. Der Endpunkt wird durch einen scharfen Potentialsprung angezeigt, die Stöchiometrie letzterer Vorgänge ist jedoch noch nicht geklärt. Nach einer Besprechung der Faktoren, die das Verhalten des Redoxpotentials in Eisessiglösung beeinflussen, wurde es versucht, die Abweichungen gegenüber dem wäßrigen Medium zu erklären.

LITERATUR

1. L. F. AUDRIETH, J. KLEINBERG: *Non-Aqueous Solvents* (J. Wiley & Sons Inc., New York) 1953.
2. J. N. BRÖNSTED: *Rec. Trav. Chim.* **42**, 718 (1923).
3. J. B. CONANT, B. F. CHOW: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3745, 3752 (1933).
4. A. W. DAVIDSON: *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1890 (1928).
5. A. W. DAVIDSON, W. H. McALLISTER: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 519 (1930).
6. A. W. DAVIDSON, W. C. LANNING, M. ZELLER: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1523 (1942).
7. A. W. DAVIDSON, D. GEER: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1211 (1938).
8. L. ERDEY: *Magyar Kém. Folyóirat* **56**, 262 (1950).
9. L. ERDEY, E. BODOR: *Magyar Kém. Folyóirat* **56**, 277 (1950).
10. L. ERDEY, I. BUZÁS: *Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Öszt. Közl.* **6**, 395 (1955).

11. L. ERDEY, GY. RÁDY: noch unpublizierte Ergebnisse.
12. T. ERDEY-GRŰZ, G. SCHAY: *Elméleti fizikai kémia II.* (Tankönyvkiadó Budapest) 1954 (ungarisch).
13. E. C. FRANKLIN: *The Nitrogen System of Compounds* (Reinhold Publishing Corporation, New York) 1935.
14. G. GLASSTONE: *Textbook of Physical Chemistry* (McMillan & Co., London) 1951. 953.
15. H. S. HARNED: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 336 (1938).
16. O. N. HINSWARK, K. G. STONE: *Anal. Chem.* **27**, 371 (1955).
17. G. JANDER, A. SCHMIDT: *Wiener Chem. Ztg.* **46**, 49 (1943).
18. F. K. V. KOCH: *Phil. Mag.* **11**, 579 (1931); *C. A.* **25**, 2627 (1931).
19. C. A. KRAUS: *The Properties of Electrically Conducting Systems* (The Chemical Catalog Comp. New York) 1922.
20. G. N. LEWIS: *Valence and the Structure of Atoms and Molecules.* (The Chemical Catalog Comp. New York) 1923.
21. O. TOMIČEK: *Privatmitteilung.*
22. O. TOMIČEK, A. HEYROVSKY: *Coll.* **15**, 997 (1950).
23. O. TOMIČEK, J. VALCHA: *Coll.* **16**, 113 (1951).
24. O. TOMIČEK, A. STODOLOVA, M. HERMAN: *Chem. Listy* **47**, 516 (1953).
25. P. WALDEN: *Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen* (J. A. Barth, Leipzig) 1924.
26. J. ZYKA: *Pharmacie* **9**, 812 (1954).

REDOX TITRATIONS IN NON-AQUEOUS MEDIUM

L. ERDEY and GY. RÁDY

(*Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest*)

Received October 2, 1956.

Summary

A method was evolved for the titrimetric determination of bromine, gold(III) and mercury(II) ions in a medium of glacial acetic acid, with a potentiometric end point indication, applying a glacial acetic acid solution of ascorbic acid as reducing titrant. It was also found that iodine monochloride, permanganate, chromium(VI) and vanadium(VI) ions may be titrated in this way. The end point of the titration is indicated by a well reproducible potential increase. The stoichiometric process of the reaction was, however, not cleared up so far. It was attempted to establish the factors affecting the change of redox potential in a glacial acetic acid medium and to interpret certain deviations observed in comparison to processes in aqueous medium.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ТИТРОВАНИЯ В БЕЗВОДНОЙ СРЕДЕ

Л. ЭРДЕИ и ДЬ. РАДИ

(*Институт общей химии Технического университета, г. Будапешт*)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

Объемное определение брома, золота(III) и ртути(II) авторы проводят в растворе ледяной уксусной кислоты, с потенциометрическим определением конечной точки титрования, при чем в качестве титрованного раствора применяют растворенную в ледяной уксусной кислоте аскорбиновую кислоту. Установили, что подобным образом можно титровать монохлорид иода, перманганат, хром(VI) и ванадий(V). Конечная точка титрования определяется очень резким скачком потенциала. Однако, стехиометрия последних процессов титрования пока еще не выяснена. Затем авторы в общем виде обсуждают факторы, влияющие на окислительно-восстановительный потенциал в среде ледяной уксусной кислоты. Наконец пытаются дать объяснение на счет отличий, наблюдавшихся по сравнению с водной средой.

Prof. Dr. László ERDEY }
György RÁDY } Budapest, XI. Gellért tér 4.



USE OF PAPER CHROMATOGRAPHY IN THE LAST STEPS OF THE SYNTHESIS OF SCOPOLAMINE

Ö. Kovács

(Institute of Organic Chemistry, University, Szeged)

Received March 7, 1957*

The last step in the course of experiments aiming at the complete synthesis of scopolamine, consisted in linking scopine, the alkanolamine component of scopolamine, to tropic acid [1]. Fodor and associates attempted to carry out this step [1] by reacting scopine hydrochloride (I) with acetyl tropic chloride (II)

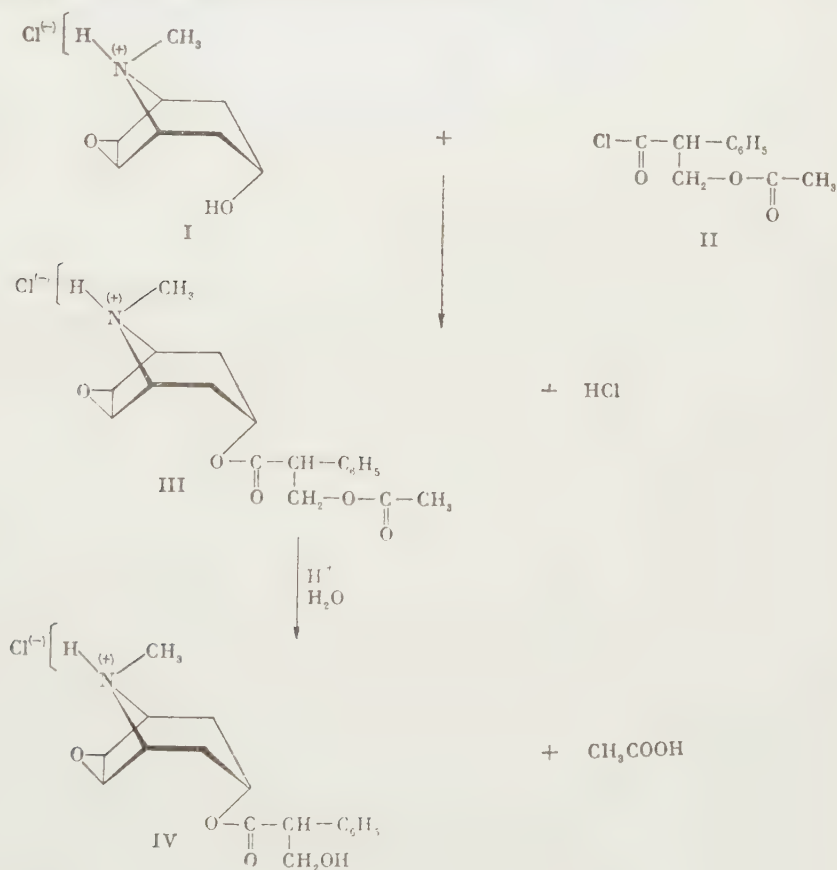


Fig. 1

* Presented October 18, 1957 by L. VARGHA.

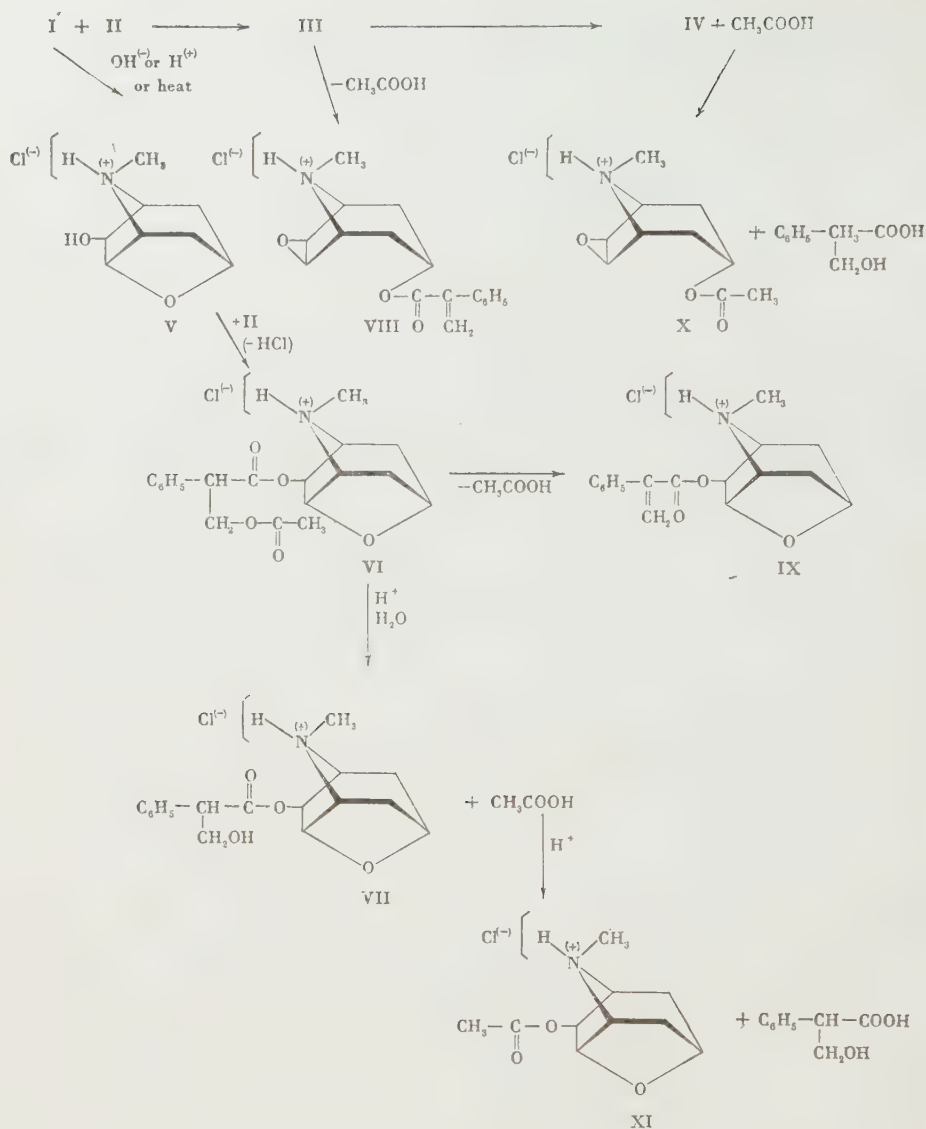


Fig. 2

and hydrolyzing the formed acetyl scopolamine (**III**) by hydrochloric acid to scopolamine (**IV**) (Fig. 1). As the initial experiments failed, it seemed necessary to subject the question to further studies.

It may be presumed that several side reactions can proceed, in addition to the principal reaction. Scopolamine, as an extremely sensitive compound may readily convert into oscine (**V**) under the action of H^+ and mainly of OH^- ions, further as well with heat [2]. If the formation of oscine (**V**) takes place during this

reaction, then the C_6OH group of the compound in this way formed by isomerization can, theoretically, be esterified with acetyl tropic chloride (II). Subsequent to the acid hydrolysis of the formed acetyl tropeyl oscine (VI) one would expect the isolation of tropeyl oscine (VII). Acetyl scopolamine (III) and acetyl tropeyl oscine (VI) formed in this reaction can loose acetic acid under the applied experimental conditions and under the action of the hydrochloric acid formed. Thus, the end products can include apo-scopolamine (VIII) and, respectively, atropeyl oscine (IX) as well. Finally, the formation of scoline acetate (X) may be due to a presumed over-esterification catalyzed by protons or to a reaction of another type. The reactions of the epoxide ring were not considered on this occasion as under the applied experimental conditions the occurrence of these reactions does not seem probable (Fig. 2).

The optimum experimental conditions were established and the substances formed were classified by the use of paper chromatography. The system *n*-butanol : 2.0 *N* hydrochloric acid on filter paper Whatman No. 4 proved to be the most suitable for the separation of reactants and products, respectively. The R_f values of control substances were determined by descending chromatography (*cf.* Fig. 1 and Table I) when the crude products of the reactions and their hydrolysates by hydrochloric acid were studied by repeated runs with the control substances.

When 1 mole of scoline hydrochloride (I) was reacted without any solvent for 2 hours on the steam bath with 1.1 mole (experiment *A*) and, respectively, with 3.0 moles (experiment *B*) of acetyl tropic chloride (II), the crude product showed, besides the spots of the initial substance (I), also spots of acetyl scoline (X) and of a strongly hydrophobic substance (XII) of high R_f value (0.78).

Table I

Number	Name of compound	R_f value	Colour of spot	Shape of spot
I	Scoline hydrochloride	0,15	violet	circular
V	Oscine hydrochloride	0,16	violet	circular
X	Acetylscoline hydrochloride	0,22	pinkish violet	circular
IV	Scopolamine hydrochloride	0,39	yellowish red	slightly elliptical
III	Acetyl scopolamine hydrochloride	0,47	yellowish red	elongated but characteristic
VIII	Apo-scopolamine hydrochloride	0,62	yellowish red	definitely elliptical
XIII	Tropeyl scopolamine hydrochloride	0,68	yellowish red	slightly elliptical
XII	Acetyl tropeyl scopolamine hydrochloride	0,77	yellowish red	definitely elliptical

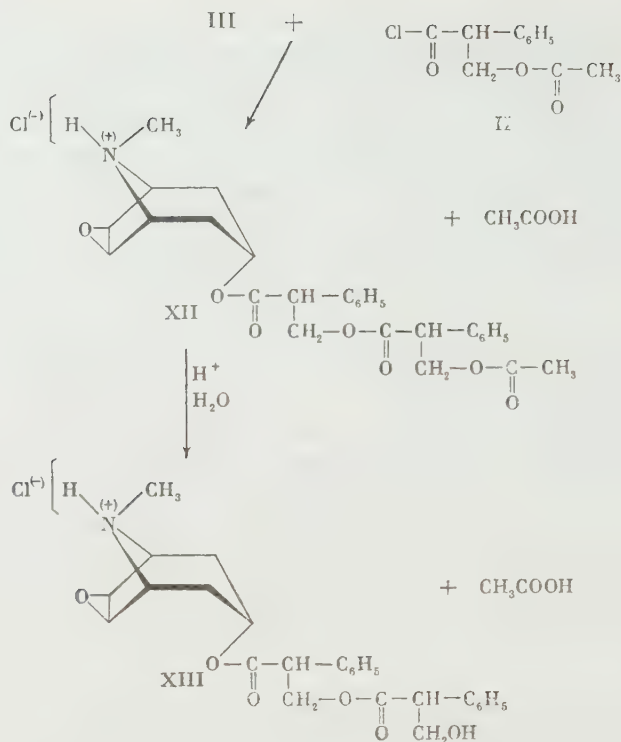


Fig. 3

On hydrolyzing this crude product for 20 hours at 30° with 1,0 *N* hydrochloric acid, acetyl scopine completely disappeared while the *R_f* value of the unknown substance decreased (0,68). No acetyl scopolamine and, respectively, scopolamine were detected after hydrolysis. The reaction could not be conducted in the usual solutions, due to the insolubility of scopine hydrochloride in hydroxylfree solvents. However, nitrobenzene of strongly polar nature was chosen as a solvent since a slight solubility was observed, the degree of which appeared to be suitable for purposes of preparation. Indeed, 1 mole of scopine hydrochloride (I) when reacted with 5 moles of acetyl tropic chloride (II) in nitrobenzene at 50° for 30 hours under continuous stirring (experiment C), afforded a crude product containing, in addition to the unknown substance (XII) of high *R_f* value detected in former experiments, acetyl scopolamine (III) as well. On subjecting this mixture to hydrolysis by hydrochloric acid (experiment CH), scopolamine (IV) and an unknown substance (XIII) of decreased *R_f* value were obtained. With the aim to decide, whether the earlier mentioned and later presumed side reaction actually takes place, acetyl tropic chloride was reacted under identical conditions with oscine hydrochloride (V) (experiment O, mole ratio 5:1) and, respectively, with

scopolamine hydrochloride (IV) (experiment S, mole ratio 5 : 1) in nitrobenzene. Whereas under these conditions no reaction of oscine (V) could be detected, scopolamine afforded the same unknown substance (XII) [$R_f = 0.76$; and after hydrolysis by hydrochloric acid (XIII). $R_f = 0.67$] which was obtained at the synthesis (XII, $R_f = 0.78$; XIII, $R_f = 0.68$, after hydrolysis by hydrochloric acid).

On interpreting the experimental results, the following conclusion can be drawn. In the reaction without any solvent, acetyl scopolamine (III) formed in

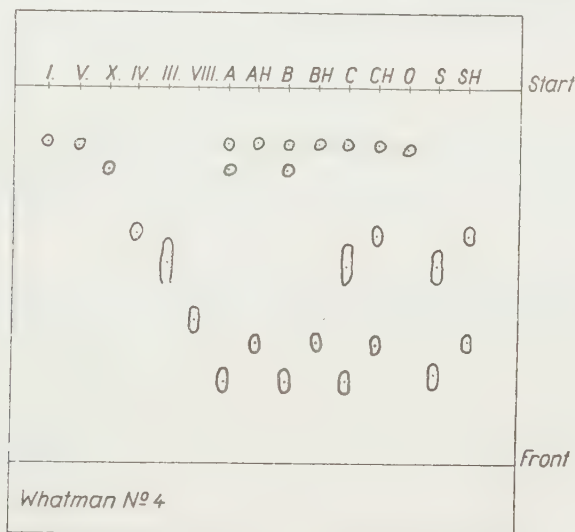


Fig. 4

the first step is reacting with excess acetyl tropic chloride (II) at a rate exceeding the rate of its formation. This is why no acetyl scopolamine (III), and, respectively, after hydrolysis, no scopolamine (IV) can be found in the end products of the reaction. In the case of the reaction proceeding in nitrobenzene, the second reaction is presumably slower, and acetyl scopolamine (III) formed in the first step is not completely consumed. Another argument confirming the presumed course of the reaction is the appearance of acetyl scopine (X) which may have formed under the action of acetyl chloride which developed at the formation of the unknown substance. The experiment conducted with scopolamine (IV) (experiment S) corroborates the presumed structure of the unknown compound XII, in that this latter compound is deacetylated under the action of hydrochloric acid (experiment SH, Fig. 3) similarly to acetyl scopolamine (III).

On the basis of the foregoing it can be presumed that the unknown substance of high R_f value (XII) is acetyl tropeyl scopolamine which converts on hydrolysis by hydrochloric acid into tropeyl scopolamine (XIII). In the course of the reaction, no appreciable quantities of oscine hydrochloride (V) may form

from scopine hydrochloride (I), since I, according to experiment O, does not further react with acetyl tropic chloride under the applied experimental conditions. Considering the R_f value of the control substance, apo-scopolamine (VIII) did not form in this reaction, either.

The described experiments lent themselves to the further determination of the proper conditions of experiments. On transferring the applied systematic method in a laboratory scale to chromatography on columns of pulverized cellulose, the prerequisites were produced for the first isolation of synthetic scopolamine in crystalline form.

Experimental

Scopine hydrochloride (I)

Prepared according to WILLSTÄTTER and BERNER [2]. M. p. of the base 76° , its hydrochloride decomposing above 282° [1].

Oscine hydrochloride (V)

Prepared according to HESSE [3]. M. p. of the base $109-110^\circ$ [4], m. p. of hydrochloride $255-257^\circ$ [5] under decomposition.

Acetyl scopine hydrochloride (X)

Prepared according to FODOR and associates [1] from scopine hydrochloride, by reacting it with excess acetyl chloride. M. p. of the base 121° [6], m. p. of hydrochloride 230° (under decomposition) [1].

Scopolamine hydrochloride (IV)

B. D. H. grade, m. p. 197° [7].

Acetyl scopolamine hydrochloride (III)

The mixture of 170 mg (0,0005 mole) of scopolamine hydrochloride (IV) and 1 ml of acetic anhydride was allowed to stand for 24 hours at room temperature, then for 30 minutes in a steam vapour bath, evaporated to dryness and the colourless oily residue (184 mg) subjected to chromatographic examinations.

Apo-scopolamine (VIII)

Prepared by the KING method [8]. M. p. of the base $79-80^\circ$ [8]. The hydrochloride was prepared by neutralizing the solution of the base and used without isolation for chromatographic investigations.

Experiments A and AH

On mixing cold 96 mg (0,0005 mole) of finely pulverized dry scopine hydrochloride (I) with 125 mg (0,00055 mole) of acetyl tropic chloride [9] (II), the reaction mixture was kept for 2 hours at 100° with the exclusion of air moisture. In order to remove excess acetyl tropic chloride (II) the obtained pale yellow oil was boiled with 3×10 ml portions of ether. The ethereal extract contained 43 mg of unchanged chloride. A portion of the residue, insoluble in ether, was subjected to paper chromatographic investigations in a methanolic solution (experiment A) whereas another portion (60 mg) was dissolved in 1,5 ml of 1,0 N hydrochloric acid, kept for 20 hours at 30° and the solution directly run. (Hydrolyzed substance AH.)

Experiments B and BH

Conducted as experiments A and AH, with the difference, however, that more (340 mg; 0,0015 mole) acetyl tropic chloride (**II**) was used. Chloride recovered : 252 mg.

Experiments C and CH

The suspension of 192 mg (0,001 mole) finely pulverized dry scopoline hydrochloride (**I**) in 2 ml of nitrobenzene was treated with 1,133 g (0,005 mole) of acetyl tropic chloride (**II**). The reaction mixture was continuously kept stirring for 30 hours in an oil bath 52°, unreacted scopoline hydrochloride (**I**) removed by filtration (62 mg), the filtrate diluted with 4 ml of chloroform. Shaken with 5 · 3 ml portions of water, the combined aqueous extracts were neutralized with NaHCO₃ and with 3 · 5 ml portions of chloroform. On drying, the chloroformic extracts were evaporated, one portion (310 mg) of the residue run in experiment C, while another portion (300 mg) dissolved in 7.5 ml of 1,0 *N* hydrochloric acid, was hydrolyzed as previously (for 20 hours at 30°) to yield sample CH.

Experiment O

Experiment C was repeated, using 192 mg (0,001 mole) of oscine hydrochloride (**V**) as alkanolamine component, carrying out the determination directly in the aqueous extract of the reaction mixture diluted with chloroform (sample O).

Experiment S

Experiments C and CH were repeated, replacing scopoline hydrochloride by 340 mg (0,001 mole) of scopolamine hydrochloride (**III**), in this way obtaining crude product S and hydrolysate SH.

Details of a preparative nature of the present experiments are to be found in the paper by FODOR and associates [1].

Technique of paper chromatography

Paper: Whatman No. 4.

Solvent: 150 ml of *n*-butanol and 75 ml of 2,0 *N* hydrochloric acid.

Saturation period: 24 hours.

Nature of run: descending.

Temperature of run: 18°.

Duration of run: 20–22 hours.

Spray: DRACENDORFF reagent, repeated.

Development: 20 minutes at 50°. Spots evaluated after 24 hours.

Amount of substance run: 30–50 micrograms.

SUMMARY

The experimental conditions of the last step in the synthesis of scopolamine were established and the structures of the formed by-products approximately cleared up by paper chromatography.

LITERATURE

1. G. FODOR, J. TÓTH, I. KOCZOR, P. DOBÓ, I. VINCZE : Chem. and Ind. **1956**, 764 ; J. Chem. Soc. (in the press).
2. R. WILSTÄTTER, E. BERNER : Ber. **56**, 1079 (1923).
3. O. HESSE : Ann. **271**, 100 (1892).
4. H. KING : J. Chem. Soc. **115**, 476 (1919).
5. G. FODOR, Ö. KOVÁCS : J. Chem. Soc. **1953**, 2341.
6. G. FODOR, J. TÓTH, I. KOCZOR, I. WEISZ-VINCZE : Chem. and Ind. **1955**, 1260.
7. O. HESSE : J. prakt. Chem. **64**, 353 (1901).
8. H. KING : J. Chem. Soc. **115**, 974 (1919).
9. According to the prescriptions of the Research Laboratory of the United Drug and Nutrition Factory, Budapest.

ÜBER DIE ANWENDUNG DER PAPIERCHROMATOGRAPHIE IN DEN LETZTEN STUFEN DER SCOPOLAMINSYNTHESE

Ö. KOVÁCS

(Institut für Organische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 7. März 1957

Zusammenfassung

Es wurden die Versuchsbedingungen der letzten Stufe der Scopolaminsynthese mittels der papierchromatographischen Methode festgestellt und die Struktur der entstehenden Nebenprodukte annähernd ermittelt.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ В ПОСЛЕДНЕЙ ФАЗЕ СИНТЕЗА СКОПОЛАМИНА

Э. КОВАЧ

(Институт органической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 7 марта 1957 г.

Резюме

С помощью метода хроматографии на бумаге удалось установить экспериментальные условия последних фаз синтеза скополамина. Удалось также выяснить и приблизительное строение побочных продуктов.

Ödön Kovács, Szeged, Beloiannisz tér 8.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE. CHROMATOGRAPHIE INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. POLAROGRAPHY. CHROMATOGRAPHY

B. JÁMBOR: Polarographische Untersuchung des Photoproduktes von Triphenyltetrazoliumchlorid	27
L. ERDEY, É. BÁNYAI, E. ZALAY und M. TÉSY: Herstellung und Standard-Redoxpotentiale von Variaminblauderivaten	65
L. ERDEY und Gy. RÁDY: Redox titrationen in nichtwäßrigen Lösungen	81

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

K. SZABÓ and E. OSWALD: Sulphonyl and Phosphoryl Derivatives of Cyclic Maleic Hydrazide	1
Z. KOVÁTS: Biuretreaktion der Proteine, VII. Untersuchung der Hydrolyse von verschiedene Mengen Kupfer enthaltenden Gliadin-Biuretkomplexen	9
M. KRAUT, L. TOLDY, E. KASZTREINER, O. FUCHS and L. VARGHA: Investigations in the Field of Antihistamines, I. Preparation of Substituted Acid Amides and Their Reduction by Lithium Aluminium Hydride	19
F. KŐRÖSY: Blue Derivatives of Carotenoids	35
J. NYILASI: Über die katalytische Wirkung der Kupferkomplexe auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Glykokolls	51
Ö. KOVÁCS: Use of Paper Chromatography in the Last Steps of the Synthesis of Scopolamine	95

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

<i>Б. Ямбор</i> : Полярографическое исследование фотопродукта трифенил-тетразолий-хлорида	27
<i>Л. Эрдеи, Э. Баньаи, Э. Залаи и М. Теши</i> : Получение производных основного вариамин-синего и их окислительно-восстановительные потенциалы	65
<i>Л. Эрдеи и Дь. Ради</i> : Окислительно-восстановительные титрования в безводной среде	81

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>К. Сабо и Э. Освальд</i> : Сульфонильные и фосфорильные производные циклического гидразида маленовой кислоты	1
<i>Э. Ковач</i> : О биуретовой реакции белков, VII. Изучение гидролиза биуретовых комплексов глиаина, содержащих различное количество меди	9
<i>М. Краут, Л. Тольди, Э. Кастрейнер, О. Фукс и Л. Варга</i> : Исследования в области антигистаминов, I. Получение замещенных амидов кислот и их восстановление с помощью LiAlH_4	19
<i>Ф. Кёрёши</i> : Синие дериваты каротиноидов	35
<i>Я. Ньилаши</i> : Каталитическое действие медных комплексов на скорость разложения гликокола	51
<i>Э. Ковач</i> : Применение хроматографии на бумаге в последней фазе синтеза скопол-амина	95

INVESTIGATION OF THE GLYCOSIDES OF *SOPHORA JAPONICA* L., PART V.

STUDIES WITH THE USE OF PAPER CHROMATOGRAPHY

V. SZABÓ, R. BOGNÁR and M. PUSKÁS

(*Institute of Organic Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen*)

Received March 11, 1957

Several studies on the glycosides of *Sophora japonica* have already been published by us. As further systematic investigations are still in progress, it seems practical to denote our communications in consecutive numbers. Part I [1] dealt with the known glycosides of the ripe fruit of *Sophora japonica* L. and by establishing the structure of sophoricoside and of a new glycoside, sophorabioside. Part II [2] reported an examination of the *Sophora* fruits harvested in February, and the synthesis of sophoricoside. Part III [3] described the synthesis of sophoricoside in detail, whereas Part IV [4] discussed the preparation of rutin from the buds, flowers and fruits of *Sophora japonica*, harvested at various periods.

Investigations so far carried out indicated that *Sophora* fruits should contain appreciably more glycosides than have been isolated up to the present, in pure state. In addition, it was found that the ratio of the known glycosides to a great extent changes in buds, flowers and fruits harvested at different dates (for the changes in rutin content see [4]). Thus, the aim was to study in detail the still green, undried *Sophora* fruits harvested at the end of September, and to determine the nature (and possibly also the quantity) of the glycosides contained by these fruits, by using paper chromatography and spectrophotometry.

Sophora fruits harvested early in October were first examined by CHARAUX and RABATÉ [5], and isolated three glycosides, namely, rutin, sophoraflavonolside (kaempferol-3-D-glycosidoglucose) and also sophoricoside (genisteine-4'-D-glycoside). ZEMPLÉN and BOGNÁR [6] prepared a new isoflavone glycoside, namely, sophorabioside (genisteine-4'-rhamnoglycoside) and established the structure of two genisteine glycosides: sophoricoside and sophorabioside. FREUDENBERG, KNAUBER and CRAMER [7] in a recent paper reported the isolation of sophoraflavonolside as well. COUCH, NACHSKI and KREWSON [8] mention that attempts to detect by analytical or paper chromatographic methods rutin in *Sophora* fruits harvested September 18 in the Botanical Garden of the Pennsylvania University failed.

According to the results of the present investigations, *Sophora* fruits harvested at the end of September contain nine different flavanoids and iso-

flavonoide compounds, of which so far only genisteine, sophoricoside, sophorabioside, rutin and sophoraflavonololide were isolated in pure state. In addition, we succeeded in reliably detecting a kaempferol glycoside present in a relatively greater amount and two others present in smaller quantities (denoted as kaempferol glycosides A, B* and C). Although these kaempferol glycosides yielded on acid hydrolysis the aglycone (kaempferol) which was successfully identified, we were unable to separate the pure glycosides in crystalline state. Attempts to isolate them are in progress. All three kaempferol glycosides are expected to contain two or even more molecules of sugar [9], on the basis of their low chromatographic R_f value. Considering their solubility, mainly the excellent solubility in water, some of them may be uronic acid glycosides as it is known that the carboxyl group promotes water-solubility much stronger, than alcoholic hydroxyl groups do.

The complete chromatogram, besides the detected components contains also two other constituents (spots I and II) of low R_f values. On the basis of their spectra, these latter are derivatives of isoflavone, probably of genisteine as well.

Experimental methods

Flavonoids and isoflavonoids, respectively, were extracted from the fruits by repeated boiling with ethanol [4]. The ethanolic extract was evaporated under reduced pressure, the residual syrup taken up with water, most part (90%) of the precipitated sophoricoside filtered and the filtrate was fermented with yeast, in order to remove free sugars. Subsequent to fermentation and removal of yeast by filtering, the aqueous solution was concentrated to a syrup, under reduced pressure, and the syrup taken up with ethanol. The ethanolic solution was dropped on paper strips of 15 mm breadth with the use of the dropping apparatus (*cf.* Fig. 1, described later on) and examined by paper chromatography.

Separation by paper chromatography was tested by several systems of solvents. Mixtures 5 : 5 of *n*-butanol : water and, respectively, of *sec*.-isobutanol : water, further mixtures 4 : 1 : 5 of *n*-butanol : water : acetic acid and, respectively, of *sec*.-isobutanol : water : acetic acid gave, when operating with the method of "extended" chromatography [10], satisfactory results. The maximum separation was observed with a 4.0 : 1.0 : 0.5 : 4.5 mixture of *n*-butanol : benzene : acetic acid : water, however, spots of higher concentration spread also perpendicularly in this case, in the direction of migration. Ideal separation was attained with a 4 : 1 : 5 mixture of *sec*.-isoamylalcohol : acetic acid : water, when the spots even separated without any "extension". This was controlled by subjecting the chromatogram to electrophoresis, perpendicularly to the running direction of the solvent. In any of the cases no spots cleaved to two portions.

Paper strips 40 cm long and 15 mm broad, of Schleicher and Schüll 2043A type were used in the paper chromatographic tests. Pure authentic reagents in ethanolic or pyridine-ethanolic solutions (according to their solubility) were dropped by 0.0001 ml-scale micropipets with the use of the routine testing apparatus designed in our laboratory (Fig. 1). The diameter of the humid spots transferred onto the paper ranged about 3 mm. Spots were dried by an infrared lamp mounted on the dropping apparatus, and in certain instances, by a current of cold or warm air.

The routine dropping apparatus has the advantage of transferring substances onto the paper in a continuous operation. In this way, the time required for dropping is reduced to about

* After submitting the present paper to publication, the authors obtained a sample of sophoraflavonololide prepared by Prof. K. FREUDENBERG *et al.* Comparing investigations proved the identity of sophoraflavonololide with the glycoside denominated by us as kaempferol glycoside-B. Sincere thanks are due to Prof. FREUDENBERG for his kindness.

one tenth of the period so far required, and, besides, any possibility of contamination of the paper is excluded, since no manual operation is necessary. Paper strips covered by filter paper are fastened to the tip-up table by copper clamps, and this table can be easily moved to the micropipet. A threaded spindle serves for adjusting the micropipet in a horizontal direction. The flow of the solution is controlled by a clamp fastened on to a rubber hose, located at the end of the micropipet. The support of the apparatus is equipped with a switching device, and with connections to the drying machinery.

Subsequent to dropping, the paper strips are laced onto a glass rod and run into glass-lined chromatographic boxes at a temperature of $22 \pm 1^\circ \text{C}$.

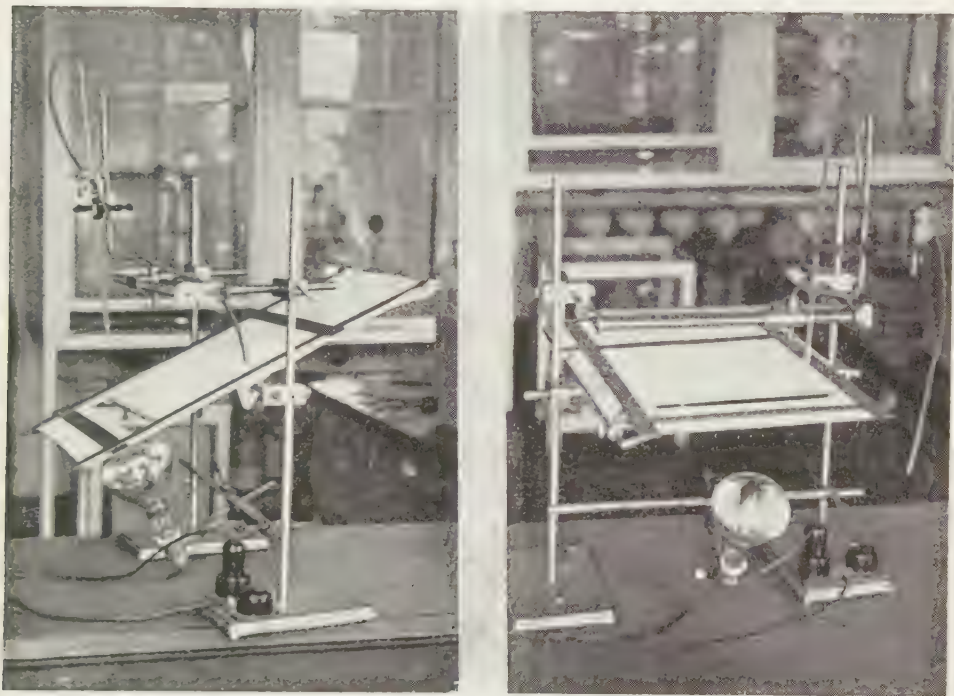


Fig. 1. Dropping apparatus for routine work in paper chromatography

In order to secure complete thermodynamical equilibrium at a descending chromatographic technique, strips of filter paper immersed in the flask containing the aqueous phase were suspended in the chromatographic box, thus appreciably increasing the evaporating surface.

The period of saturation for chromatograms ranged throughout the experiments 24 hours, whereas the subsequent run lasted for 44–48 hours.

Strips taken out from the box were allowed to dry at room temperature, then saturated by paraffine oil to secure transparency to ultraviolet rays and examined by spectrophotometer Beckman DU [cf. 11, 12, 13, 14].

The aluminium complex of flavonoids was prepared on the paper strips by dissolving paraffine oil from the strips (subsequent to investigation by spectrophotometry), drying in air, spraying by a 1% ethanolic solution of aluminium chloride and when dried, again treated with paraffine oil. Aluminium chloride complex prepared in this way on the paper showed the same spectral behaviour than that in ethanolic solution.

The photometric examination of paper strips containing flavonoids and saturated by paraffine oil was carried out at 262 $m\mu$, since both genistein and its glycosides, and flavonols and their glycosides have absorption bands at this wave-length. Paper strips containing aluminium complexes were measured at 272 $m\mu$ (see later on), with readings at 4 or 2 mm distances. Values were plotted by taking the light absorption in units of extinction as ordinates, and the lengths

of migration in cm (not R_f values) as abscissae (Fig. 2). By this method as many curves of the more or less distribution type were obtained, as there were spots on the strip. The values (in cm) pertaining to the maximum of the distribution curve were considered as migration length of the spot and R_f values were calculated from this distance. We are of the opinion that this is the most precise method of determining R_f values.

In order to establish the placings of the spots and their complete absorption spectrum an apparatus was evolved which could easily be attached to the spectrophotometer (Fig. 3) and the double task could be solved in one operation. The present apparatus differs from others described earlier in literature [12, 13] in that two paper strips may be inserted (as film cassettes

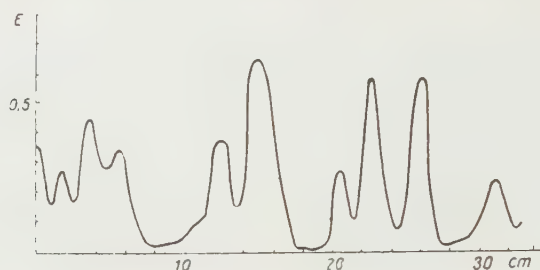


Fig. 2. Evaluation by spectrophotometry of the paper chromatogram of the extract of *Sophora* fruits at 262 $m\mu$

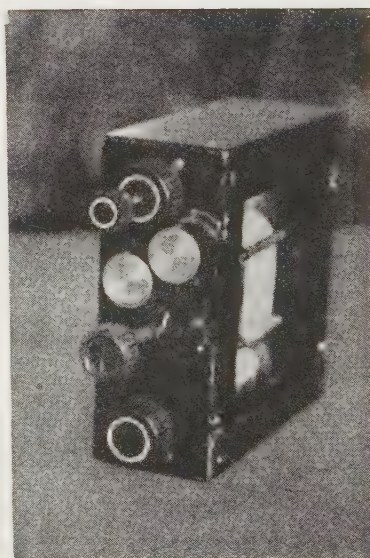
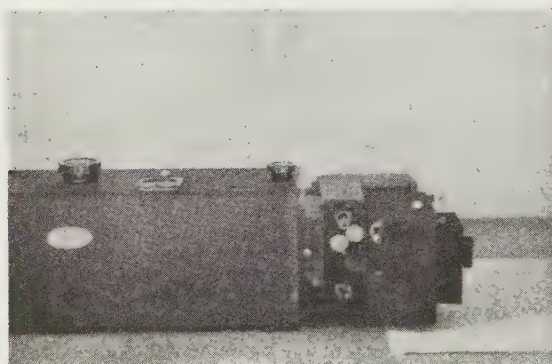
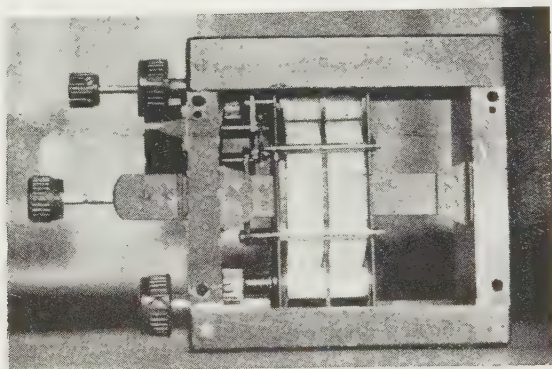


Fig. 3. Apparatus for measuring paper chromatographic spots

in photographic apparatus): one to be tested and a blank, which may alternately be subjected to light. In this way, the „zero value” of the apparatus can be tested at any moment, and the spectrum can also be established at any point, just as if reading in a cuvette against a pure solvent. Paper strips run between plexiglass cylinders which move a counting device registering length in cm, with an accuracy of 0.5 mm.

In certain cases, mainly with „melted” spots the measurement of extremely narrow parts is necessary. For this purpose a series of interchangeable slits (with slits of 2, 4, 5 and 10 mm) were inserted immediately before the paper strip (slits of other dimensions can readily be adjusted when required). In the present experiments, the placing of spots was measured with a slit of 4 mm, whereas spectra were established at the maximum of the distribution curve with a 10 mm slit.

The apparatus is also suitable for establishing electrophoretograms.

Attempts were made to automatically record the extinction values of chromatograms and electrophoretograms by the use of a polarograph of electronic attachment of Hungarian make. Results of these measurements and use of these devices will be discussed in a future communication.

Stable current is required for the spectrophotometric evaluation of the paper chromatograms. Therefore, a large accumulator battery of 450 amp.-hours was used to secure the constant fundamental position of the instrument during measurement. No condenser was necessary [13].

On examining the transparency of several types of paper against ultraviolet light, type 2043A of Schleicher and Schüll proved the most suitable. When saturated with paraffine, this type was satisfactorily transparent to ultraviolet light at 240 m μ at a working resistance of 10 000 megaohm. This type of paper proved to be homogeneous to a satisfactory extent.

Evaluation of results

In the complete chromatogram of the extract prepared as previously described, genisteine, sophoricoside, sophorabioside, sophora flavonolside and rutin were identified on the basis of their R_f values by comparison with authentic substances. A further spot was identified as a glycoside isolated in a pure state, from an earlier harvest, but still of unclear structure (\gg kaempferol glycoside C \gg). The aglycone part of the other components were identified by direct measurement by spectrophotometry on the paper, as will be described later on.

To compare the spectra of spots with those of known pure substances, these latter were established in solutions, and partly on paper as well (Figs.

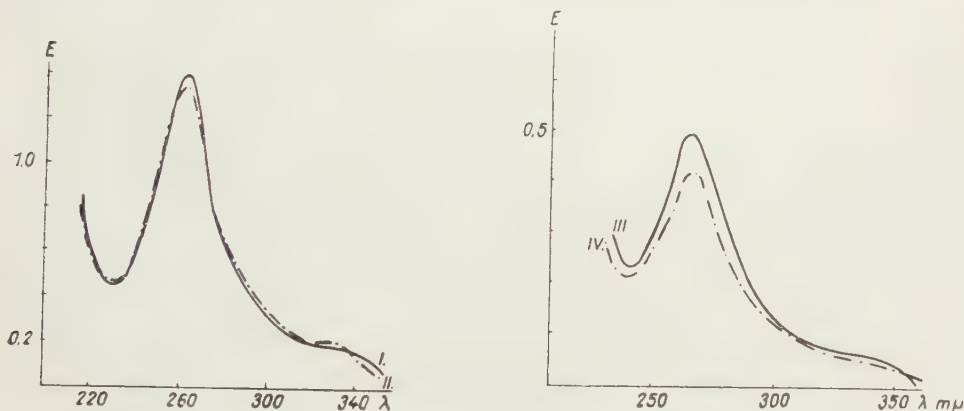


Fig. 4. I: spectrum of genistein in solution, II: spectrum of sophorabioside in solution, III: spectrum of genistein in paper strip, IV: spectrum of sophorabioside in paper strip

4, 5 and 6). It was found that spectra established in solutions and in strips were, apart from insignificant differences, quite identical. The spectra of isoflavone glycosides and of flavonol glycosides so strikingly differ (see Figs. 4—6) that

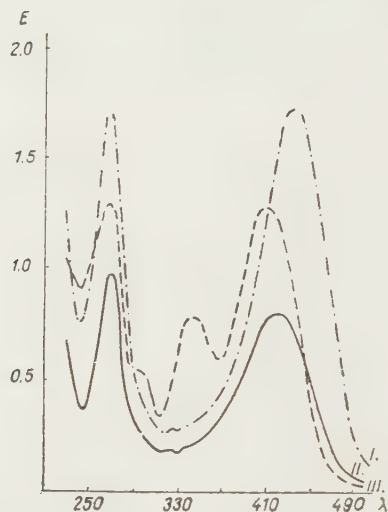


Fig. 5. Spectra of the aluminium chloride complexes of quercetin (I), rutin (II) and kaempferol (III) in solution

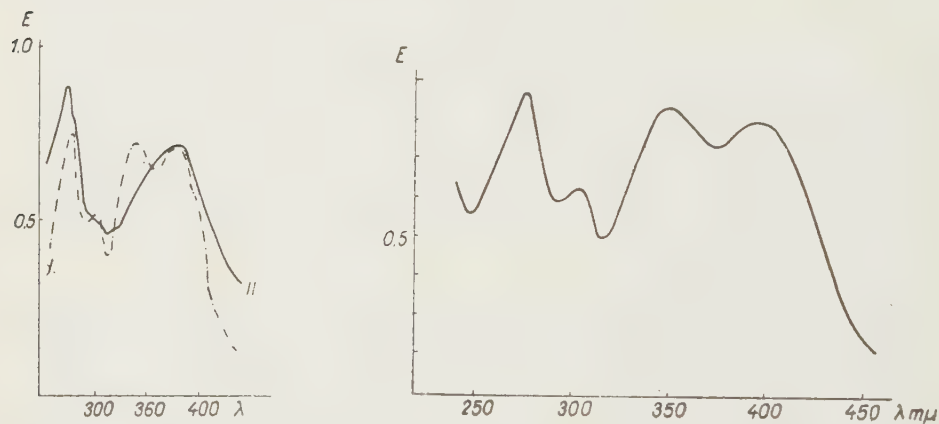


Fig. 6. Aluminium chloride complexes of kaempferol glycoside C (I) and rutin (II) in paper strips. Aluminium chloride complexes of kaempferol glycoside C (III) in ethanolic solution

it is easy to distinguish compounds of the two types from each other, on the basis of their spectra established in an ethanolic solution or in untreated paper. Genistein here occurring and its glycosides have a broad absorption band at 262 $m\mu$, whereas quercetin and kaempferol and, respectively, their glycosides show two broad bands at about 265 and 360 $m\mu$. These latter flavonols cannot

be sharply distinguished from each other on the basis of their spectra established in ethanolic solution or in untreated strips. However, according to our investigations, the difference between the ultraviolet spectra of the complexes of these two compounds formed with aluminium chloride is satisfactory for reliably detecting them. In an aqueous solution of aluminium chloride quercetin shows two absorption bands against four bands of kaempferol (Table I and Figs. 5, 6).

Table I

Absorption bands of flavonoids and their complexes with aluminium chloride

Compound	Maxima of bands, m μ					
	In ethanolic solution or in untreated paper strips		As aluminium complexes			
	I	II	I	II	III	IV
Genistein and its glycosides	262	—	272	—	—	—
Rutin	265	360	272	—	—	420
Quercetin	265	370	270	—	—	440
Kaempferol	268	350	275	305	350	400
Sophoraflavonolose = = "Kaempferol glycoside B"	270	350	275	305	350	400
Kaempferol glycoside C	270	350	275	305	350	400

Bands III and IV of the spectra of the aluminium chloride complexes of kaempferol and kaempferol glycosides show differing intensity relations, probably due to glycoside formation in the hydroxyl group in position 3.

On considering the above mentioned data, it could be unequivocally determined which type of aglycone is indicated by the spots of a given chromatogram.

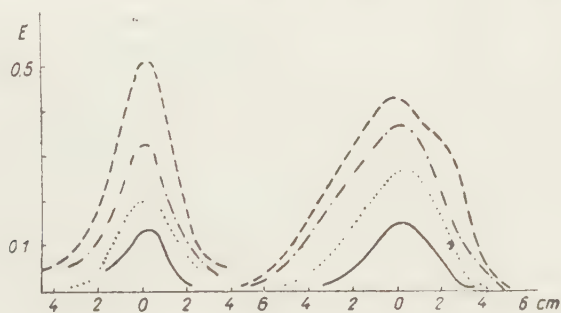


Fig. 7. Distribution curves of 5, 10, 20, 30 γ sophorabioside and sophoricoside for the preparation of calibration curves

For the purpose of quantitative estimations calibration curves were established. In contrast to data of literature [11] it was found that in the case of sopho-

ricoside, genistein, sophorabioside and rutin studied by us, a simple, non-logarithmic correlation exists between the area of the distribution curve and the transferred quantity of substance (Figs. 7, 8, 9, 10). The band areas pertaining to the calibration curves are shown by Table II.

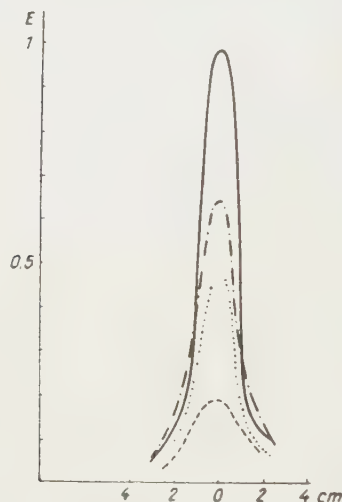


Fig. 8. Distribution curves of 5, 10, 20, 30 γ genistein for the preparation of the calibration curve

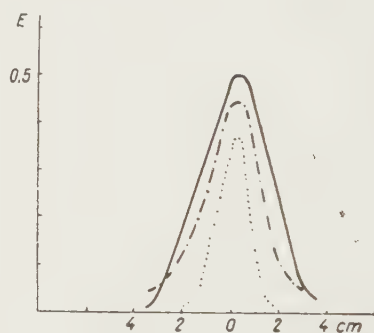


Fig. 9. Distribution curves of 10, 20, 30 γ rutin for the preparation of calibration curve

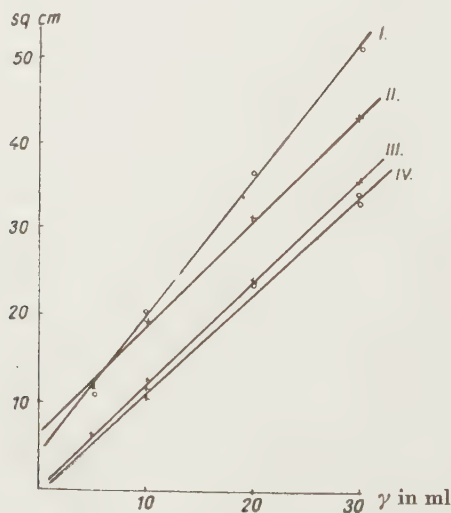


Fig. 10. Calibration curves on the basis of direct measurement of extinction values in paper strips.
I: genistein, II: sophoricoside, III: sophorabioside, IV: rutin

Quantitative evaluations were possible in each case where calibration curves could be established (cf. Table IV). No calibration curves could be prepared for substances which could not be obtained in a pure state. However, the band areas per-

Table II
Quantitative measurement of flavonoids

Substance	Quantity applied			
	5 γ	10 γ	20 γ	30 γ
	band area, sq. cm			
Genistein	11,65	19,20	31,64	43,46
Sophoricoside	10,50	20,30	37,00	51,95
Sophorabioside	6,00	10,50	24,00	36,00
Rutin		11,25	24,03	33,83

taining to these substances can furnish certain information on the relative quantities of the substances present.

Spectra of spots are shown by Figs. 11 and 12, R_f values of authentic substances, in turn, by Table III.

Table III
 R_f values of authentic substances

Substance	R_f Value
Rutin	0,35
Sophoricoside	0,795
Genistein	0,94
Sophorabioside	0,69
Sophoraflavonololide = = "Kaempferol glycoside B"	0,45
Kaempferol glycoside C	0,60

On comparing the spectra of spots with spectra of known substances and the R_f values with those of known substances, and carrying out the quantitative evaluation as previously described, the following data were obtained as regards to the content of flavonoids and isoflavonoids in the extract of *Sophora japonica* (cf. Table IV).

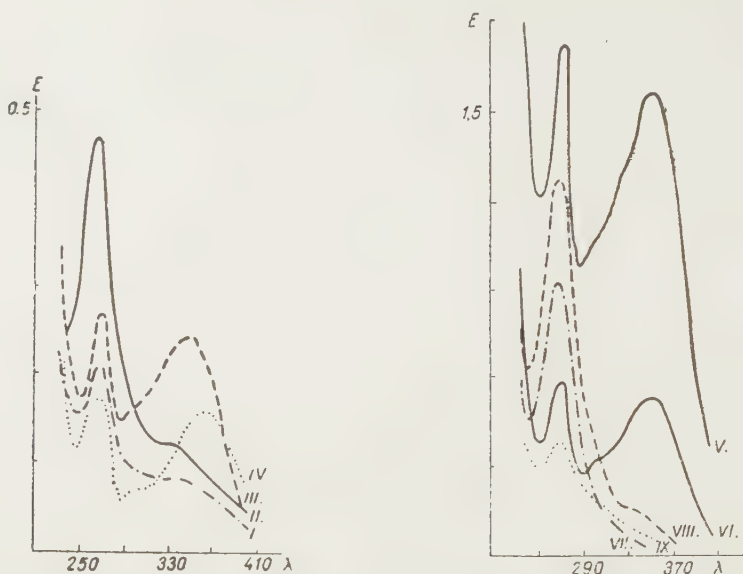


Fig. 11. Spectra of spots of the paper chromatogram of fruits harvested September 25, established in paper strips

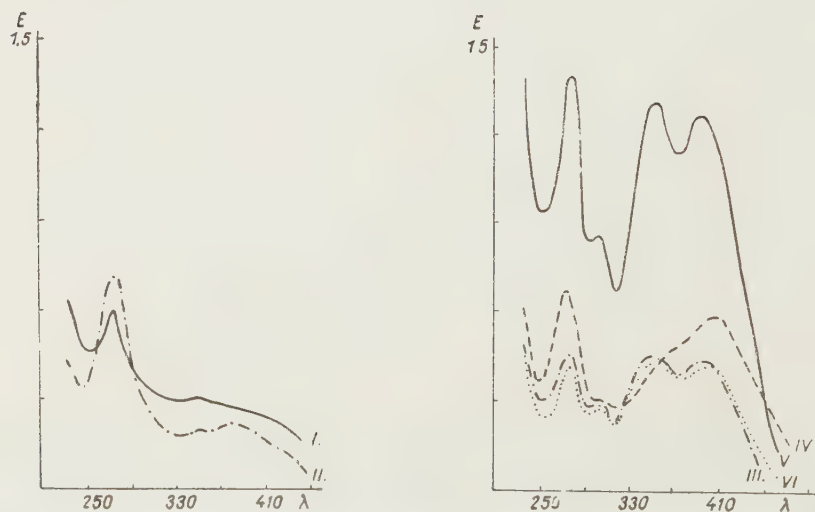


Fig. 12. Spectra of spots of the paper chromatogram of fruits harvested September 25, established in aluminium chloride complexes

Table IV

Evaluation of the composition of a *Sophora extract* (of 12,7% water content) on the basis of the chromatographic R_f values and of data of spectra established

Number of spots	Absorption bands of spots, at $m\mu$						R_f Value of spot	Area of band sq. cm.	Content calculated from working curve, %	Nature of flavonoid
	In untreated paper strips		In aluminium chloride complex							
	I	II	I	II	III	IV				
I	268	—	272	—	—	—	0,06	7,83	—	isoflavone derivative
II	264	—	272	—	—	—	0,12	13,05	—	isoflavone derivative
III	270	350	275	305	350	400	0,18	12,24	—	kaempferol glycoside A
IV	265	360	270	—	—	410	0,37	13,69	4,9	rutin
V	270	350	276	300	350	395	0,45	27,73	—	sophoraflavonolside= kaempferol glycoside B
VI	270	350	276	305	350	400	0,62	5,40	—	kaempferol glycoside C
VII	264	—	—	—	—	—	0,68	14,50	4,5	sophorabioside
VIII	265	—	—	—	—	—	0,80	15,34	2,3	sophoricoside
IX	266	—	—	—	—	—	0,94	8,93	0,6	genistein

R_f values given in Tables III and IV were measured at 22°C in a 4 : 1 : 5 mixture of sec. isoamylalcohol : acetic acid : water.

Thanks are due to Mrs. M. NAGY for her valuable technical assistance, further to K. HIDASSI, J. KÓSA and I. PORCSIN for constructing the applied apparatus.

SUMMARY

Investigations by paper chromatography proved that nine different flavonoid and iso-flavonoid compounds, respectively, occur in fruits of *Sophora japonica* L. harvested end of September. Of these compounds so far the following glucosides were identified and separated in crystalline state : genistein, sophoricoside, sophorabioside in the group of isoflavone glycosides, further rutin and sophoraflavonolside in the group of flavonol glycosides. Of the remaining four compounds two appear to be derivatives of isoflavone (probably of genistein) whereas two were found to be derivatives of flavonol (identified as kaempferol derivatives).

Methods suitable for the recognition and detection of flavones and isoflavones, further for the quantitative determination of known glycosides, for the precise determination of the location of spots and of the R_f values, and for establishing the complete absorption spectra of spots were evolved by the authors. Adequate apparatus has also been designed (cf. figures and tables in text).

LITERATURE

1. R. BOGNÁR : Magyar Kém. Foly. **4**, 519 (1949).
2. R. BOGNÁR, V. SZABÓ : Vegyipari Kut. Int. Közl. **4**, 174 (1953).
3. R. BOGNÁR, V. SZABÓ : Chem. and Ind. **1954**, 518 ; Acta Chim. Hung. **4**, 383 (1954).
4. R. BOGNÁR, V. SZABÓ, I. F. SZABÓ : Acta Debr. **2**, 197 (1955) ; Известия на химическия институт (Булг. Акад. Наук) (J. of the Chem. Inst. of the Bulgarian Acad. Sci.) **3**, 537 (1955).
5. C. CHARAUX, J. RABATÉ : Bull. Soc. Chim. Biol. **25**, 454 (1938).
6. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR : Ber. **75**, 482 (1942).
7. K. FREUDENBERG, H. KNAUBER, F. CRAMER : Ber. **84**, 144 (1951).
8. J. F. COUCH, J. NAGSKI, C. F. KREWSON : J. Am. Chem. Soc. **74**, 424 (1952).
9. N. BATE-SMITH, N. WESTALL : Biochim. et Biophys. Acta **4**, 427 (1950).
10. GY. CSOBÁN : Magyar Kém. Foly. **56**, 449 (1950).
11. J. A. BROWN, M. M. MARSCH : Anal. Chem. **24**, 952 (1952).
12. A. C. PALLADINI, L. F. LEBOR : Anal. Chem. **24**, 1024 (1952).
13. E. TREIBER, H. KOREN : Monatsh. **1953**, 478.
14. P. H. LIST : Naturwiss. **41**, 454 (1954).

UNTERSUCHUNG DER GLYKOSIDE DES SCHNURBAUMES (DER SOPHORE)

(Sophora japonica L.)

V. Papierchromatographische Untersuchungen

V. SZABÓ, R. BOGNÁR und M. PUSKÁS

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 11. März 1957.

Zusammenfassung

Es gelang durch papierchromatographische Prüfungen nachzuweisen, daß es in der am Ende September eingeernteten Frucht der Sophore (des Schnurbaumes) (*Sophora japonica L.*) neun Flavonoid-, beziehungsweise Isoflavonoid-Verbindungen gibt. Von diesen stehen als erkannte und auch kristallinisch ausgewonnene Glykoside die folgenden drei Isoflavonglykoside mit den Namen *Genistein*, *Sophoricosid*, *Sophorabiosid*, weiter zwei Flavonolglykoside mit den Namen *Rutin*, beziehungsweise *Sophoraflavonolosid*. Von den übrigen vier Verbindungen, scheinen zweie Isoflavon-, u. zw. wahrscheinlich *Genistein*-, zweie wieder Flavonol-, u. zw. Kaempferolderivate zu sein.

Verfasser haben zur Unterscheidung und Nachweis von Flavonen und Isoflavonen sowie zur quantitativen Bestimmung bekannter Glykosiden, weiter zur genauen Feststellung der *R_f*-Werte, schließlich zur Ausmessung des vollkommenen Absorptionsspektrums der Flecke geeignete Methoden entwickelt und auch die entsprechenden Geräte und Instrumente hergestellt. (S. die Bilder und die Tabellen im Originaltext.)

ИЗУЧЕНИЕ ГЛЮКОЗИДОВ ЯПОНСКОЙ АКАЦИИ (*Sophora Japonica L.*),

V. Исследования с помощью хроматографии на бумаге

В. САБО, Р. БОГНАР и М. ПУШКАШ

(Институт органической химии Университета им. Л. Кошшута, г. Дебрецен.)

Поступило 11 марта 1957 г.

Резюме

С помощью исследований методом хроматографии на бумаге авторам удалось показать, что в убранных в конце сентября плодах японской акации (*Sophora japonica L.*) имеется 9 флавоноидных, собственно изофлавоноидных соединений. Из них до сих пор известны и получены в кристаллическом виде следующие глюкозиды: изофлавоноглюкозиды — генистеин, софоригозид и софорабиосид, а также флавоноглюкозиды — рутин и софорафлавонолозид. Из остальных четырех соединений два являются производными изофлавонола, вероятно генистеина, а два — производными флавонола — доказательно кемпферола.

Авторы разработали методы и соответствующие приборы, подходящие для различения и обнаружения флавонов и изофлавонов, а также для количественного определения известных уже глюкозидов, для точного определения места и величин *R_f* пятен и, наконец, для измерения полных спектров поглощения пятен. (См. рисунки и таблицы, приведенные в оригинальном тексте.)

Vince SZABÓ

Prof. Dr. Rezső BOGNÁR

Mária PUSKÁS

} Debrecen, Kossuth L. Tudományegyetem.

THE NEAR ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF 1,3- AND 1,4-DEUTEROFLUOROBENZENE

GY. VARSÁNYI

*(Department of Physical Chemistry, Technical University, Budapest, and
Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)*

Received April 19, 1957*

Introduction

The electronic spectra of polyatomic molecules give information not only of the electronic structure of the molecules and the symmetry of electronic distribution in the ground and excited states, but of the vibrational conditions of molecules and, in addition, from the rotational structure of vibrational bands, perhaps of the direction of the transition moment, too. Naturally, the complete analysis of the vibrational spectra is impossible without also studying the infrared and Raman spectra. The ultraviolet spectrum is insufficient because in allowed electronic band systems, with few exceptions, only the totally symmetric vibrations and their overtones are present [1, 2], moreover, in most cases these are characteristic only of the excited electronic state. The vibrational frequencies characteristic of the ground state appear in the ultraviolet absorption spectrum only, if with electronic excitation, the vibrational energy of the molecule decreases. This is only possible if the normal vibration in question is excited by at least one quantum in the ground electronic state, too. This has, however, at room temperature, depending on the vibrational frequencies, more or less little probability, which appears in the weakness and limited number of these bands. In spite of all these facts the vibrational structure of electronic spectra can settle some undecided problems about the symmetry and type of certain normal vibrations, which perhaps can not be solved on the basis of infrared and Raman spectra.

Vibrational spectrum of fluorobenzene

The infrared spectrum of fluorobenzene has been investigated by LECOMTE [3], its Raman spectrum by KOHLRAUSCH and co-workers [4, 5, 6], CRAWFORD and NIELSEN [7], MURRAY and ANDREWS [8], recently by SMITH, FERGUSON, HUDSON and NIELSEN [9]. Only the latter succeeded in interpreting each of

* Presented June 28, 1957 by G. SCHAY.

the 30 normal vibrations. In recent times the National Bureau of Standards again also determined the infrared spectrum [10, 11]. Similarly, a number of authors made an attempt to originate the normal vibrations of substituted benzenes from the corresponding normal vibrations of benzene. The most significant of these is the study of WHIFFEN [12], referring to the monohalogen-benzenes.

Table I

Ser. n.	Symmetry	Benzene cm ⁻¹	Deuterobenzene cm ⁻¹	Fluorobenzene cm ⁻¹
1.	a _{1g} , a ₁	3062	2269	1220
2.	a _{1g} , a ₁	992	980	1008
3.	a _{2g} , b ₁	1340	?	1295
4.	a _{2u} , b ₂	675	608	754
5.	b _{1u} , a ₁	3071	3054	3101
6.	b _{1u} , a ₁	1010	1007	808
7.	b _{2g} , b ₂	995	995	894
8.	b _{2g} , b ₂	703	698	685
9.	b _{2u} , b ₁	1310	1292	1324
10.	b _{2u} , b ₁	1150	858	405
11.	e _{1g} , a ₂	849	850	826
11/a	e _{1g} , b ₂	849	778	982
12.	e _{1u} , a ₁	3063	3066	3067
12/a	e _{1u} , b ₁	3063	3079	3091
13.	e _{1u} , a ₁	1478	1480	1499
13/a	e _{1u} , b ₁	1478	1450	1460
14.	e _{1u} , a ₁	1038	1031	1022
14/a	e _{1u} , b ₁	1038	1076	1066
15.	e _{2g} , a ₁	3047	3060	3044
15/a	e _{2g} , b ₁	3047	3041	3058
16.	e _{2g} , a ₁	1596	1591	1596
16/a	e _{2g} , b ₁	1596	1624	1603
17.	e _{2g} , a ₁	1178	1175	1175
17/a	e _{2g} , b ₁	1178	1158	1156
18.	e _{2g} , a ₁	606	601	519
18/a	e _{2g} , b ₁	606	603	614
19.	e _{2u} , a ₂	975	970	955
19/a	e _{2u} , b ₂	975	922	500
20.	e _{2u} , a ₂	405	405	400
20/a	e _{2u} , b ₂	405	380	242

Table I drawn up after WHIFFEN contains the frequencies of the normal vibrations of benzene, monodeuterobenzene [14, 15] and fluorobenzene with HERZBERG's numbering [13] in cm^{-1} units. Each of the normal vibrations is marked by its symmetry in the D_{6h} and C_{2v} class [1, 18], respectively.

The thirty normal vibrations are classified by WHIFFEN [12] as follows: 1. C—H stretchings, 2. C—C stretchings, 3. inplane C—H deformations, 4. breathing vibrations, 5. out-of-plane C—H deformations, 6. out-of-plane C—C deformations, 7. in-plane C—C deformations and 8. halogen sensitive vibrations.

1. The frequency of the the C—H stretchings remains unchanged with the introduction of the substituent. Vibrations 5, 12, 12a, 15 and 15a belong to this group. (These are not shown in Fig. 2.)

2. The frequency of the C—C stretching is also insensitive to the substituent. Vibrations 16, 16a, 13, 13a, and 9 belong here (k, l, m, n, o).

3. The frequency of the in-plane C—H deformations remains also unchanged in the quoted derivatives. Vibration 17, 14, 17a, and 3 belong here (a, b, c, d, e).

4. According to WHIFFEN, only one, the 2nd normal vibration, being the most symmetric C—C vibration of benzene (p), may be regarded as a breathing vibration. The frequency here also is roughly unchanged, but this does not follow from the uneffectiveness of the fluorine upon the frequency of this vibration, but from that fact that the electron attractive and deforming effects of the fluorine nearly compensate each other. In the case of another halogen the stronger conjugational effect of the substituent is added to these.

5. The out-of-plane ring deformations are the 4., 11., 19., 7. and 11a normal vibrations (f, g, h, i, j). The frequency of the 11. and 19. vibrations is almost unchanged, but that of the 4. and 11a ones increases in fluorobenzene as compared to benzene, and the frequency of the 7. vibration slightly decreases. The increase of the frequency of the former ones is due to the deactivation of the halogen and to the correspondent asymmetry. The change of the halogen atom does not influence the frequency of these vibrations [12]. BELLAMY [19] connects the frequency of vibration 4 with the number of the neighbouring C—H bonds, inasmuch as the greater is the number of such bonds, the lesser is its frequency. The halogen is inactive in the 7. normal vibration on WHIFFEN's figure (Fig. 2, i), but this representation is unsuitable to show the differences between the amplitudes of the vibrating atoms in reality, however, the halogen is here not quite inactive. In any case, on adding another fluorine in para-position the frequency further decreases (692 cm^{-1}) [18], since the second fluorine gets a more active position.

6. The frequency of the two out-of-plane C—C deformations (8 and 20) slightly changes as compared to the benzene (v, w).

7. According to WHIFFEN, the only in-plane C—C deformation, the frequency of which slightly changes on introducing the substituent, is the 18a normal vibration (a).

8. WHIFFEN qualifies the 1., 6., 18., 10., 20a and 19a normal vibrations as halogen sensitive vibrations (q, r, t, u, x, y). The frequency of the 1. vibration already decreases in deuterobenzene from 3062 cm^{-1} to 2269 cm^{-1} i. e. to the value characteristic of the C—D stretching, and this frequency in fluorobenzene is already characteristic of the C—F stretching (1220 cm^{-1}). Great decrease of frequency as compared to benzene is to be expected in those normal vibrations, in which the C—F bonds dominate. So the above mentioned 1 (q) vibration is qualified as in plane C—F deformation, vibration 19a as out-of-plane C—F deformation. The moderate decrease of the frequency of the 6 (r), 18 (t) and 20a (x) vibrations may be attributed to the electron attractive effect of the fluorine atom, considering that these are C—C vibrations, which is also manifested by the fact that these frequencies in the deuterobenzene hardly change, relatively to benzene. The greater decrease of frequency of the 20a normal vibration can be explained by the fact that the ring loses mostly π -electrons, which influences rather the out-of-plane ring deformations. The normal vibrations of benzene are shown on Fig. 1, according to HERZBERG [13] and those of fluorobenzene on Fig. 2, according to WHIFFEN [12].

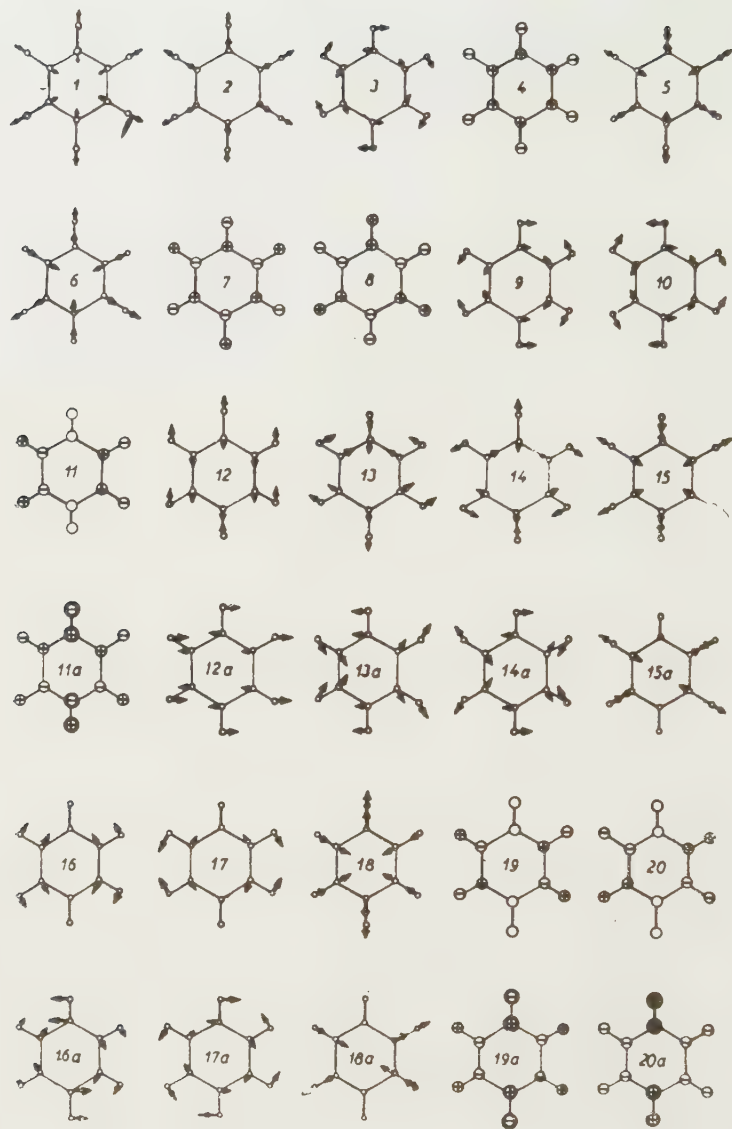


Fig. 1

Footnote to Fig. 1. HERZBERG reverses the order of the 12. and 14. normal vibrations on the figure of benzene's normal modes and in Table 121 (pages 118 and 336, resp.) and at the same time he gives 3099 cm^{-1} as frequency of vibration 12 and 1030 cm^{-1} as that of vibration 14 in Tables 122 and 123 (pages 364 and 365 resp.). Comparing these data with those of KOHLRAUSCH [14], WILSON[15], WHIFFEN [12] and others, it is obvious, that the 12. normal vibration on Fig. 1 of this paper has the frequency of 3063 , and vibration 14 the frequency of 1038 cm^{-1} .

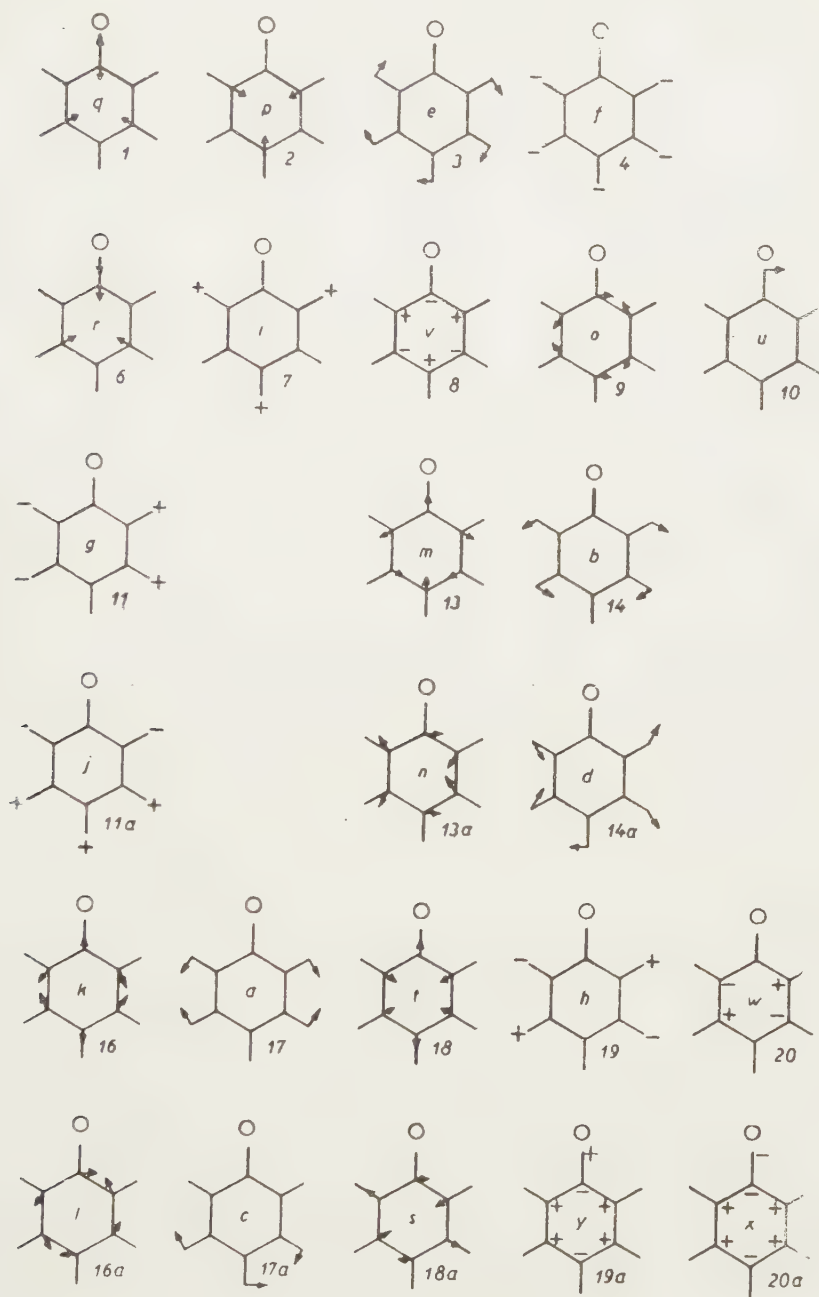


Fig. 2

Footnote to Fig. 2. The sign is corrected on the hydrogens in para-position on Figs. i and j, the minus sign being obviously misprinted on the figure in WHIFFEN's paper. Also the amplitude directions of the hydrogens in ortho- and meta-positions were to be corrected on Fig. d, in accordance with the fact that *d* is the degenerate pair of *b*.

Some rough conclusions referring to the type of normal vibrations may be also drawn from the ultraviolet spectrum, as generally in excited electronic state, mostly the frequency of out-of-plane ring vibrations decreases, and the least that of C—H vibrations. The greater lowering of frequency of vibrations perpendicular to the ring can also be explained by that fact, that excitation of π -electrons reduces to a greater extent the bond strength of the π -electron cloud.

The ultraviolet absorption spectrum of fluorobenzene

The near ultraviolet band system of fluorobenzene is interpreted most thoroughly by WOLLMAN [21]. The most intensive of the monohalogenbenzene spectra is that of fluorobenzene. WOLLMAN explains this by the fact, that the force field, and at the same time the symmetry of the benzene ring is, among the halogen atoms, the most influenced by fluorine. So the A_{1g} — B_{2u} forbidden band system of benzene here becomes the mostly allowed one of the monohalogenbenzenes. The band system corresponds in this symmetry class to the A_1 — B_1 transition [1, 20].

The place of the 0—0 band is $37\,819\text{ cm}^{-1}$. At the time of WOLLMAN's publication also a frequency of 997 cm^{-1} has been qualified as a_1 vibration, on the base of Raman spectra, which WOLLMAN did not find at all in the 0— v transition, even in 1—0 transition only with a very little intensity. When it has been cleared up by newer Raman tests, that fluorobenzene has not any such a_1 vibrations, WOLLMAN's experience to the deficiency of 0— v transitions can be understood, at the same time, however, the interpretation of the band supposed as 1—0 transitions seems to become dubious. WOLLMAN supposed that from among the vibrations having frequencies of 1008, 1022 and 1220 cm^{-1} in the ground state, resp., the first two have 915 and 966 cm^{-1} , resp., and the third two different frequencies of 1218 and 1228 cm^{-1} in the excited state. The frequencies of two further a_1 vibrations, which are identified by WOLLMAN in 1—0 transitions, are 1157 and 813 cm^{-1} (the latter obviously corresponds to the 808 cm^{-1} Raman frequency), the first one "however" does not exist in 0—1 transition according to WOLLMAN. He found a band with comparatively great intensity in 1—0 and 0— v transitions, too, with 829 cm^{-1} frequency in the ground state, which contradicts the symmetry of the vibration determined from Raman spectra, viz. this is a_2 , therefore, the vibration is non-totally symmetrical, and therefore its great intensity seems incomprehensible. The vibration of 813 cm^{-1} has a_1 symmetry the frequency of which was found to be 762 resp. 779 cm^{-1} in excited state, because it was impossible to definitely decide which one belongs to the one, and which to the other ground frequency.

The vibration of b_1 symmetry — originating from the splitting of the e_{2g} vibration, which makes the forbidden band system of the benzene allowed — appeared in ground state with 617 and in excited state with 517 cm^{-1} frequency, although with much less intensity than in chlorobenzene and bromobenzene, showing that the electrical symmetry of the ring is mostly influenced by the fluorine. WOLLMAN interprets the 0—2 and 0—3 transitions of this vibration, too, he remarks however, that one can hardly explain the excitation of such a non-totally symmetric vibration with two or three quanta. WOLLMAN also disagrees with the interpretation of the Raman spectrum in the case of the band with 240 cm^{-1} frequency in the ground state, insofar as this vibration has symmetry b_2 according to the Raman spectrum, but it has symmetry a_2 according to the absorption spectrum, since the excitation of b_2 vibration with one quantum would be forbidden in the A_1 — B_1 transition. He finally enumerates the spacings of the "satellites" of stronger bands, which have the values of 20, 67, 98, 172 and 209 cm^{-1} , resp. WOLLMAN states, that the 98 cm^{-1} (of these) corresponds well numerically to the frequency difference in ground and excited electronic states of the aforesaid b_1 vibration, but since the author did not measure the spectrum with microphotometer, the frequency of those vibrations whose v — v transitions cause the above mentioned satellite bands can be deduced only from intensity estimations.

The near ultraviolet band system of fluorobenzene has been examined by the author of this paper too, and he completed WOLLMAN's data with some new explanations [23]. The temperature dependence of the satellite bands was

examined, and in this way the frequency of the corresponding vibrations was determined with more or less certitude [18, 23]. According to this investigation some remarks must be added to WOLLMAN's explanations:

1. It seems unjustifiable to attribute frequencies of two kinds in the excited state to the normal vibration of 1220 cm^{-1} , one of which should be greater, than in the ground state. It seems rather presumable that the 1228 cm^{-1} frequency belongs to the 13. normal vibration also with a_1 symmetry, the frequency of which is 1499 cm^{-1} in the ground state.

2. The 17. normal vibration with 1157 cm^{-1} frequency — found in the 1—0 transition — probably also turns up in 0—1 transition at 1034 cm^{-1} from the 0—0 band, and this is thought by WOLLMAN to be the 0—2 transition of the b_1 vibration at 617 cm^{-1} ground frequency.

3. The 826 cm^{-1} vibration according to all the newer Raman tests, is of a_2 symmetry, no matter how this fact contradicts its great intensity in the absorption spectrum. It is remarkable that the 0—v transitions of an analogous vibration can be found in the absorption spectrum of the most asymmetrical dihalogen-benzenes, so in the spectrum of the o-dichlorobenzene at 640 [24] and in the spectrum of the o-chlorfluorobenzene at 658 cm^{-1} [18] in the excited state. It seems probable, that the 813 cm^{-1} vibration of a_1 symmetry has 779 and the above-mentioned 826 cm^{-1} vibration of a_2 symmetry has 762 cm^{-1} frequency in the excited state. This conclusion can be partly drawn from the fact that the 779 cm^{-1} appears in more intensive series, and so it can rather be correlated with a_1 vibration, partly because the frequency of an out-of-plane a_2 vibration generally decreases to a larger extent than that of an in-plane vibration in case of electronic excitation.

4. The b_2 symmetry of the vibration at 240 cm^{-1} ground frequency has been confirmed by the newer Raman studies. Consequently WOLLMAN's supposition that the vibration can be found in 1—0 or 0—1 transition in the ultraviolet spectrum, is untenable.

The interpretations of the bands of fluorobenzene are summed up in Table II. WOLLMAN's interpretations are completed by the data published in a previous work [23] and on the other hand, are formulated in agreement with the above-mentioned comments. The first column of the table shows the measured, the second the calculated wave-lengths, the third column contains the symbols of the transitions of vibrations in question, this is followed by the data referring to the frequency calculations, and finally there are the remarks concerning the band intensities.

Figure 3 shows the schematic spectrum of fluorobenzene indicating the approximate intensity of the respective bands. The more important series, and the interpretation of the most intensive bands, respectively, are projected below the spectrum. The most intensive satellite bands belonging to the respective transitions are also marked.

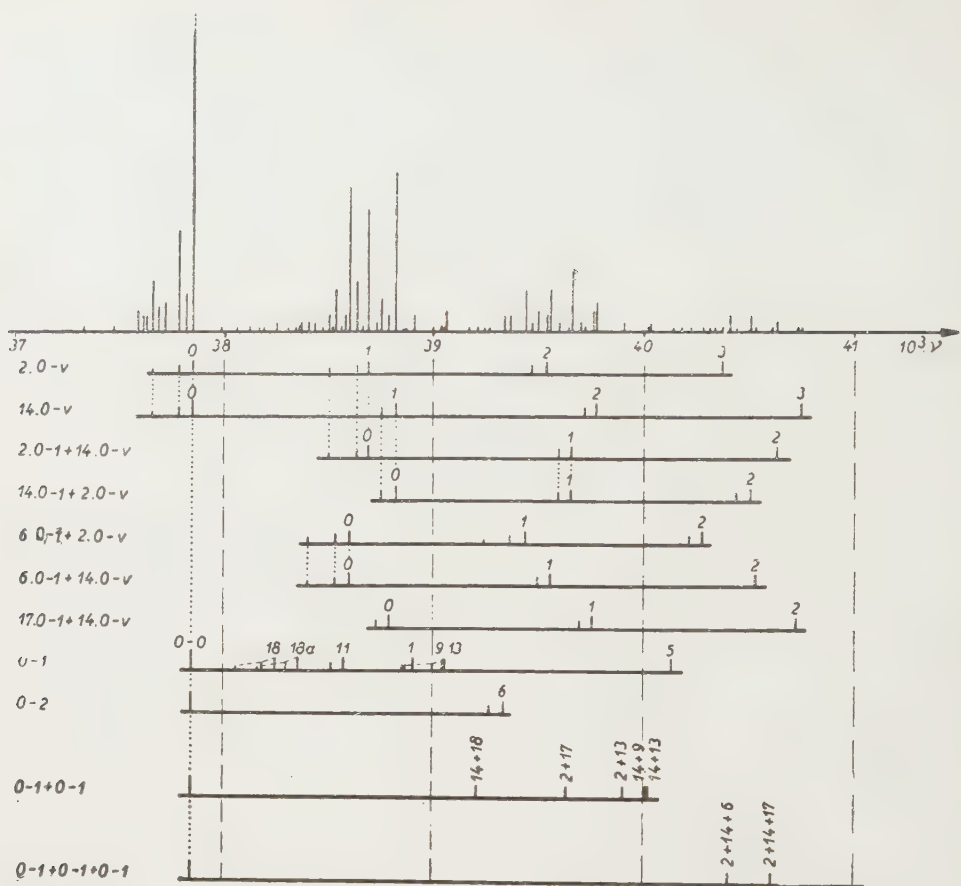


Fig. 3

Table II

36568 (36571)	2. 1-0 + ? 1-0	(-1008-240)	ew
36601 (36599)	1. 1-0	(-1220)	ew
36635 (36639)	2. 1-0 + 4. 1-1	(-1008-172)	ew
36661 (36662)	17. 1-0	(-1157)	ew
36673 (36677)	2. 1-0 + 20. 2-2	(-1008-2.67)	ew
36697	?		ew
36708 (36713)	2. 1-0 + 18a. 1-1	(-1008-98)	ew
36741 (36744)	2. 1-0 + 20. 1-1	(-1008-67)	ew
36807 (36811)	2. 1-0	(-1008)	vw
36839	?		ew
36856 (36859)	11. 1-0 + 20. 2-2	(-826-2.67)	ew
36874 (36877)	6. 1-0 + 20. 2-2	(-808-2.67)	ew
36923 (36926)	11. 1-0 + 20. 1-1	(-826-67)	ew
36939 (36944)	6. 1-0 + 20. 1-1	(-808-67)	ew
36990 (36993)	11. 1-0	(-826)	vw
37006 (37011)	6. 1-0	(-808)	vw
37036	?		ew
37092 (37091)	18. 1-0 + 19a. 1-1	(-519-209)	ew
37136 (37138)	18a. 1-0 + 20. 1-1	(-614-67)	ew
37164 (37166)	18. 1-0 + 20. 2-2	(-519-2.67)	ew

37193	?		
37202 (37205)	18a. 1-0	(-614)	vw
37230 (37233)	18. 1-0 + 20. 1-1	(-519-67)	vw
37273	?		vw
37289	?		vw
37299 (37300)	18. 1-0	(-519)	w
37337 (37347)	10. 1-0 + 20. 1-1	(-405-67)	vw
37351	?		vw
37370 (37370)	? 1-0 + 19a. 1-1	(-240-209)	vw
37387	?		vw
37405 (37414)	10. 1-0	(-405)	w
37419	?		vw
37445 (37443)	? 1-0 + 20. 2-2	(-240-2.67)	vw
37460	?		vw
37470 (37470)	? 1-0 + 18. 1-1	(410-519-240)	vw
37481	?		vw
37502 (37505)	18. 1-0 + ? 0-1	(205-519)	vw
37513 (37512)	? 1-0 + 20. 1-1	(-240-67)	w
37525 (37527)	6. 1-0 + 18a. 0-1	(516-808)	w
37542 (37543)	19a. 1-1 + 20. 1-1	(-209-67)	m
37559 (37560)	? 1-0 + 20a. 1-1	(-240-19)	vw
37580 (37579)	? 1-0	(-240)	m
37611 (37610)	19a. 1-1	(-209)	vs
37630 (37628)	4. 1-1 + 20a. 1-1	(-172-19)	vw
37647 (37647)	4. 1-1	(-172)	s
37685 (37685)	20. 2-2	(-2.67)	s
37720 (37721)	18a. 1-1	(-98)	w
37733 (37733)	20. 1-1 + 20a. 1-1	(-67-19)	vw
37752 (37752)	20. 1-1	(-67)	vs
37819	0-0	(-)	es
37856	?		ew
37870	?		ew
37888	?		ew
37921 (37930)	18a. 0-1 + 10. 1-0	(516-405)	ew
37938 (37942)	10. 0-1 + 19a. 1-1	(332-209)	ew
37955 (37957)	? 01- + 20. 1-1	(205-67)	ew
37974 (37975)	2. 0-1 + 18. 1-0 + ? 1-0	(915-519-240)	ew
37986	?		ew
37998	?		ew
38023 (38024)	? 0-1	(205)	w
38069	?		ew
38081 (38084)	10. 0-1 + 20. 1-1	(332-67)	w
38100	?		ew
38126 (38126)	18a. 0-1 + 19a. 1-1	(516-209)	ew
38151 (38151)	10. 0-1	(332)	w
38204 (38201)	18a. 0-1 + 20. 2-2	(516-2.67)	w
38229 (38229)	18. 0-1	(410)	m
38270 (38268)	18a. 0-1 + 20. 1-1	(516-67)	m
38296	?		ew
38307	?		ew
38320	?		vw
38336 (38335)	18a. 0-1	(516)	s
38357 (38358)	6. 0-1 + ? 1-0	(779-240)	ew
38373 (38372)	11. 0-1 + 19a. 1-1	(762-209)	w
38390 (38389)	6. 0-1 + 19a. 1-1	(779-209)	m
38408 (38406)	18a. 0-1 + ? 0-1 + 20. 2-2	(516 + 205-2.67)	ew
38435 (38434)	18. 0-1 + ? 0-1	(410 + 205)	w
38448 (38447)	11. 0-1 + 20. 2-2	(762-2.67)	ew
38465 (38464)	6. 0-1 + 20. 2-2	(779-2.67)	w
38476 (38473)	18a. 0-1 + ? 0-1 + 20. 1-1	(516 + 205-67)	ew
38516 (38514)	11. 0-1 + 20. 1-1	(762-67)	w
38531 (38531)	6. 0-1 + 20. 1-1	(779-67)	s
38583 (38581)	11. 0-1	(762)	vs

38599 (38598) 6. 0-1	(779)	vs
38516 ?		m
38640 ?		ew
38668 (38667) 2. 0-1 + 20. 1-1	(915-67)	s
38675 ?		vw
38718 (38718) 14. 0-1 + 20. 1-1	(966-67)	vw
38734 (38734) 2. 0-1	(915)	es
38785 (38785) 14. 0-1	(966)	es
38838 (38838) 13. 0-1 + 19a. 1-1	(1228-209)	ew
38853 (38853) 17. 0-1	(1034)	s
38882 ?		ew
38928 ?		w
38979 (38980) 13. 0-1 + 20. 1-1	(1228-67)	w
38993 (38991) 11. 0-1 + 18. 0-1	(762 + 410)	vw
39009 (39008) 6. 0-1 + 18. 0-1	(779 + 410)	vw
39037 (39037) 1. 0-1	(1218)	w
39046 (39047) 13. 0-1	(1228)	s
39099 ?		ew
39116 (39114) 6. 0-1 + 18a. 0-1	(779 + 516)	m
39144 (39144) 2. 0-1 + 18. 0-1	(915 + 410)	w
39150 ?		w
39180 ?		vw
39197 (39195) 14. 0-1 + 18. 0-1	(966 + 410)	w
39250 (39250) 2. 0-1 + 18a. 0-1	(915 + 516)	w
39260 ?		ew
39304 (39301) 14. 0-1 + 18a. 0-1	(966 + 516)	w
39313 (39310) 6. 0-2 + 20. 1-1	(2,779-67)	m
39361 (39360) 6. 0-1 + 11. 0-1	(779 + 762)	s
39381 (39377) 6. 0-2	(2,779)	m
39400 ?		ew
39432 ?		vw
39448 (39446) 2. 0-1 + 6. 0-1 + 20. 1-1	(915 + 779-67)	m
39498 (39496) 2. 0-1 + 11. 0-1	(915 + 762)	s
39513 (39513) 2. 0-1 + 6. 0-1	(915 + 779)	s
39534 ?		vw
39550 (39547) 11. 0-1 + 14. 0-1	(762 + 966)	m
39562 (39564) 6. 0-1 + 14. 0-1	(779 + 966)	s
39636 ?		vw
39643 ?		ew
39648 (39649) 2. 0-2	(2,915)	s
39701 (39700) 2. 0-1 + 14. 0-1	(915 + 966)	vs
39752 (39751) 14. 0-2	(2,966)	s
39805 (39804) 13. 0-1 + 14. 0-1 + 19a. 1-1	(1228 + 966-209)	w
39819 (39819) 14. 0-1 + 17. 0-1	(966 + 1034)	s
39851 (39854) 2. 0-2 + ? 0-1	(2,915 + 205)	ew
39880 ?		ew
39896 (39895) 2. 0-1 + 13. 0-1 + 20. 1-1	(915 + 1228-67)	w
39919 ?		ew
39962 (39962) 2. 0-1 + 13. 0-1	(915 + 1228)	m
40013 (40013) 13. 0-1 + 14. 0-1	(1228 + 966)	m
40038 ?		w
40057 ?		ew
40080 ?		ew
40093 ?		vw
40102 ?		vw
40120 ?		ew
40140 (40139) 6. 0-2 + 11. 0-1	(2,779 + 762)	ew
40165 (40165) 2. 0-2 + 18a. 0-1	(2,915 + 516)	vw
40184 ?		ew
40218 (40216) 2. 0-1 + 14. 0-1 + 18a. 0-1	(915 + 966 + 516)	vw
40275 (40275) 13. 0-2	(2,1228)	m
40306 ?		ew
40327 (40326) 6. 0-1 + 11. 0-1 + 14. 0-1	(779 + 762 + 966)	w

40347 (40343)	6. 0-2 + 14. 0-1	(2.779 + 966)	ew
40385	?		vw
40425 (40428)	2. 0-2 + 6. 0-1	(2.915 + 779)	m
40440	?		vw
40464 (40462)	2. 0-1 + 11. 0-1 + 14. 0-1	(915 + 762 + 966)	s
40516 (40513)	14. 0-2 + 11. 0-1	(2.966 + 762)	ew
40532 (40530)	14. 0-2 + 6. 0-1	(2.966 + 779)	w
40615 (40615)	2. 0-2 + 14. 0-1	(2.915 + 966)	m
40668 (40666)	14. 0-2 + 2. 0-1	(2.966 + 915)	m
40717 (40717)	14. 0-3	(3.966)	m
40776	?		vw
40875 (40877)	2. 0-2 + 13. 0-1	(2.915 + 1228)	ew
40926 (40928)	2. 0-1 + 13. 0-1 + 14. 0-1	(915 + 1228 + 966)	w
40982 (40979)	14. 0-2 + 13. 0-1	(2.966 + 1228)	vw
41041 (41037)	13. 0-2 + 11. 0-1	(2.1228 + 762)	ew
41061	?		ew
41086 (41080)	2. 0-3 + 18a. 0-1	(3.915 + 516)	ew
41133 (41131)	2. 0-2 + 14. 0-1 + 18a. 0-1	(2.915 + 966 + 516)	ew
41187 (41188)	13. 0-2 + 2. 0-1	(2.1228 + 915)	vw
41237 (41233)	14. 0-3 + 18a. 0-1	(3.966 + 516)	vw
41328 (41326)	2. 0-3 + 11. 0-1	(3.915 + 762)	vw
41380 (41377)	2. 0-2 + 11. 0-1 + 14. 0-1	(2.915 + 762 + 966)	vw
41445 (41445)	14. 0-2 + 2. 0-1 + 6. 0-1	(2.966 + 915 + 779)	vw
41482	?		ew
41510	?		ew
41528 (41530)	2. 0-3 + 14. 0-1	(3.915 + 966)	ew
41581 (41581)	2. 0-2 + 14. 0-2	(2.915 + 2,966)	ew
41633 (41632)	14. 0-3 + 2. 0-1	(3.966 + 915)	ew
41685 (41683)	14. 0-4	(4.966)	ew
41742	?		ew
41755 (41751)	14. 0-3 + 17. 0-1	(3.966 + 1034)	ew
41824	?		ew
41893 (41894)	14. 0-2 + 2. 0-1 + 13. 0-1	(2.966 + 915 + 1228)	ew
41946 (41945)	14. 0-3 + 13. 0-1	(3.966 + 1228)	ew
42011	?		ew
42068	?		ew
42104	?		ew
42149 (42148)	14. 0-3 + 2. 0-1 + 18a. 0-1	(3.966 + 915 + 516)	ew
42204	?		ew
42296 (42292)	2. 0-3 + 11. 0-1 + 14. 0-1	(3.915 + 762 + 966)	ew
42348 (42343)	2. 0-2 + 14. 0-2 + 11. 0-1	(2.915 + 2,966 + 762)	ew
42403	?		ew
42441	?		ew
42489	?		ew
42541	?		ew
42591	?		ew
42651 (42649)	14. 0-5	(5.966)	ew
42713	?		ew
42800	?		ew
42860 (42860)	14. 0-3 + 2. 0-1 + 13. 0-1	(3,966+915+1228)	ew
42911	?		ew
42957	?		ew
42983	?		ew

Abbreviations:

es	= extremely strong
vs	= very strong
s	= strong
m	= medium
w	= weak
vw	= very weak
ew	= extremely weak

Experimental

The spectra were photographed using a Zeiss Q 18 quartz spectrograph on "Agfa Spektral extrahart blau" plates, which were developed in alkaline pyrocatechol. This developing bath assured the best anti-halo contours. The plates were evaluated with MF2 microphotometer. On registering the photographs the inclination of the density curve and the change of the gradation with wave-length [23] were taken into consideration. Quartz covered glass cuvettes were used, slightly below room temperature, in the jacket of which cooling water was circulating to prevent condensation on the quartz plates. In the low absorption ranges heating water was circulated in order to increase the vapor concentration. In the meantime warm air was blown on the quartz plates to prevent condensation.

The spectrum of 1,4-deuteriofluorobenzene

In the study of the ultraviolet vapour spectrum infrared and Raman spectroscopical data were not available, and so in most cases only the frequencies of the symmetric vibrations could be measured and, with few exceptions, only in excited electronic state. This is, however, a sufficient base for comparison, because the substitution of a single hydrogen atom by deuterium can not cause any substantial change in the charge distribution, either in ground or in excited state, and so the decrease of the frequencies of the individual normal vibrations, caused by electronic excitation, may be at least considered as constant on a percentage basis.

As it was expected, the 0—0 band in the spectrum of deuterated derivatives shifts to the ultraviolet, because the introduction of deuterium generally results in a frequency decrease. The 0—0 band does not correspond to the pure electronic transition, considering the fact that the frequency of the vibrations, and hereby also the vibrational zero point energy changes, due to the electronic excitation. Consequently in the first approximation, supposing harmonic vibrations, the frequency of the 0—0 band is :

$$\nu = \nu_{el} + \frac{1}{2} \sum_n (\omega'_i - \omega''_i) \quad (1)$$

where ω'_i is the frequency of the i -th normal vibration in excited state and ω''_i is that in ground electronic state. On introducing a deuterium the related ω' -s and ω'' -s nearly proportionally decrease, thus also their difference decreases. Since the difference in the sum of Equ. [1] is generally negative, according to the decrease of the frequencies, the 0—0 band generally shifts to the red, compared to the pure electronic transition. If, on the other hand, the introduction of deuterium diminishes the difference, the shift to the red lessens, *i. e.* the 0—0 band shifts to the violet compared to the fluorobenzene.

The structure of spectrum is naturally similar to that of the fluorobenzene. The lowering of the frequencies is generally smaller in case of C—C vibrations, thus of the 2, 6, 13, 18 and 18a normal vibrations, but those of some C—H vibrations, thus of the 1, 10, 17 and the 11 of a_2 , symmetry change to a larger

extent. It is worth mentioning that the frequency of the 14. vibration, which, according to WHIFFEN's classification, is an in-plane C—H deformation, only slightly decreases, showing that the carbon skeleton plays a great part in this vibration. This is confirmed by the fact that the frequency of this vibration remains unchanged in the different disubstituted halogen-benzenes, too. A new

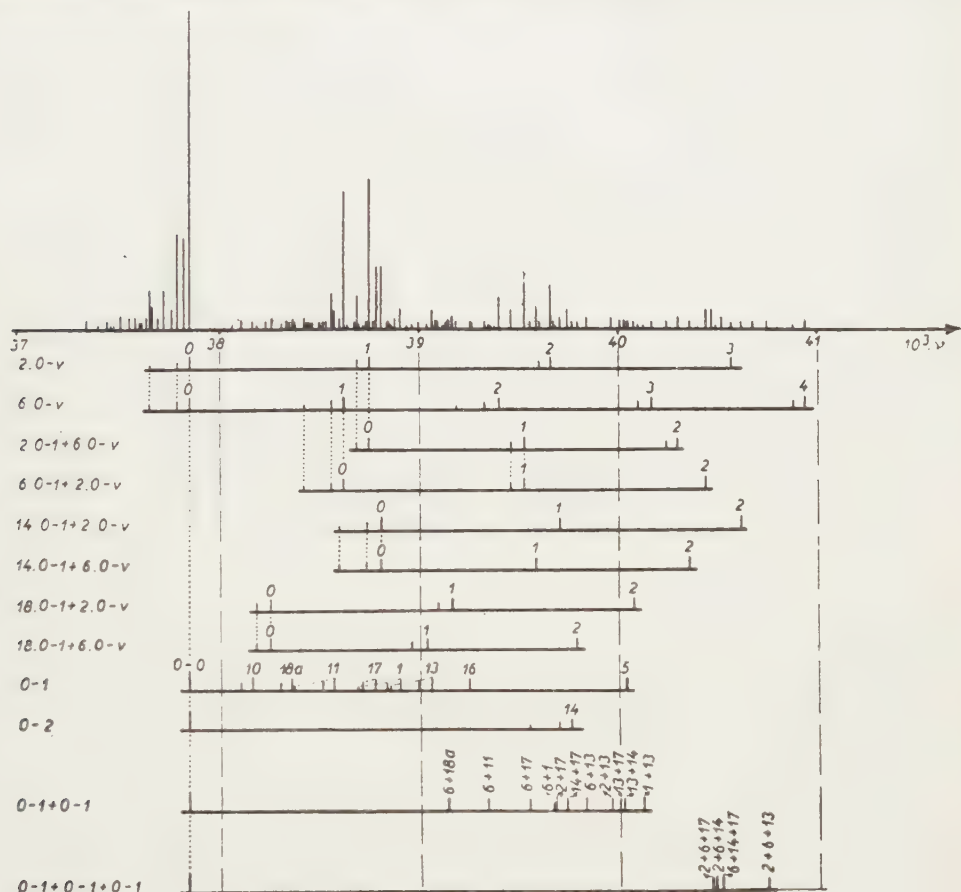


Fig. 4

band compared with the spectrum of the fluorobenzene was found at 2198 cm^{-1} from the $0-0$ band, which was identified with the $0-1$ transition of the 5. vibration. This C—H stretching vibration maintains its frequency of above 3000 cm^{-1} apart from monodeuterobenzene also in the monohalogen derivatives; its frequency, however, falls in dihalogen benzenes to the value of about 1200 cm^{-1} , so that the frequency decrease accompanies the introduction of the second substituent. The frequency of the C—D stretching is nearly a part of $\sqrt{2}$ of the C—H stretching vibration, as *e. g.* in the case of the 1. normal vibration, where

the frequency decreases from 3062 cm^{-1} to 2269 cm^{-1} . As the frequency of the C—H vibrations slightly changes with electronic excitation, we could probably accept the value of 2198 cm^{-1} in excited state. The wave-numbers were determined from the position of the band edge. This is uncertain in one or two wave-number units in the case of sharp bands, but this indefiniteness may grow to more wave-number units towards the further ultraviolet, where the bands are more diffuse.

The frequency of the 0—0 band is 37850 cm^{-1} . Transitions of three vibrations appear in series, these are the 2., 6. and 14. vibrations, successively with 905, 773 and 961 cm^{-1} band spacings. The serial numbers and frequencies of the other vibrations appearing in 0—1 transition are in the excited state: 1. (1055), 5. (2198), 10. (321), 11. (730), 13. (1218), 16. (1405), 17. (936), 18. (410) and 18a (524) cm^{-1} . WOLLMAN's hypothesis, viz. that the 1. normal vibration should have two kinds of frequencies in excited state is ruled out on the base of the spectra of deuterobenzenes, because the neighbouring 1218 and 1228 cm^{-1} frequencies in the fluorobenzene here separate sharply ($1055\text{--}1218\text{ cm}^{-1}$). The spacings between the satellite bands are 29, 64, 185 and 207 cm^{-1} corresponding to the 20, 67, 172 and 209 cm^{-1} spacings in fluorobenzene.

The interpretation of the spectrum of 1,4 deuterofluorobenzene is shown in Table III and the schematic spectrum itself in Fig. 4.

Table III

37337 (37337)	18. 1—0	(—513)	vw
37404 (37407)	19a. 2—2 + 20a. 1—1	(—2.207—29)	vw
37425 (37429)	4. 1—1 + 19a. 1—1 + 20a. 1—1	(—185—207—29)	ew
37436 (37436)	19a. 2—2	(—2.207)	vw
37459 (37460)	4. 1—1 + 19a. 1—1	(—185—207)	ew
37472 (37472)	10. 1—0	(—378)	ew
37481 (37486)	19a. 1—1 + 20. 2—2 + 20a. 1—1	(—207—2.64—29)	ew
37511 (37515)	19a. 1—1 + 20. 2—2	(—207—2.64)	vw
37546 (37550)	19a. 1—1 + 20. 1—1 + 20a. 1—1	(—207—64—29)	w
37578 (37579)	19a. 1—1 + 20. 1—1	(—207—64)	w
37599 (37601)	4. 1—1 + 20. 1—1	(—185—64)	vw
37614 (37614)	19a. 1—1 + 20a. 1—1	(—207—29)	w
37633 (37636)	4. 1—1 + 20a. 1—1	(—185—29)	vw
37644 (37643)	19a. 1—1	(—207)	s
37664 (37665)	4. 1—1	(—185)	s
37689 (37693)	20. 2—2 + 20a. 1—1	(—2.64—29)	w
37722 (37722)	20. 2—2	(—2.64)	s
37755 (37757)	20. 1—1 + 20a. 1—1	(—64—29)	m
37788 (37786)	20. 1—1	(—64)	vs
37823 (37821)	20a. 1—1	(—29)	vs
37850	0—0	(—)	es
38065 (38064)	? 0—1	(213)	vw
38106 (38107)	10. 0—1 + 20. 1—1	(321—64)	vw
38154 (38154)	? 0—1	(304)	ew
38171 (38171)	10. 0—1	(321)	w
38192 (38196)	18. 0—1 + 20. 1—1	(410—64)	ew
38230 (38231)	18. 0—1 + 20a. 1—1	(410—29)	vw
38262 (38260)	18. 0—1	(410)	w
38306 (38310)	18a. 0—1 + 20. 1—1	(524—64)	vw

38341 (38345)	18a. 0-1 + 20a. 1-1	(524-29)	vw
38350 (38352)	6. 0-1 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(773-207-64)	ew
38374 (38374)	18a. 0-1	(524)	vw
38375 (38373)	11. 0-1 + 19a. 1-1	(730-207)	vw
38396 (38397)	14. 0-1 + 19a. 2-2	(961-2.207)	ew
38418 (38416)	6. 0-1 + 19a. 1-1	(773-207)	w
38439 (38438)	6. 0-1 + 4. 1-1	(773-185)	w
38452 (38452)	11. 0-1 + 20. 2-2	(730-2.64)	vw
38469 (38476)	14. 0-1 + 19a. 1-1 + 20. 2-2	(961-207-2.64)	vw
38495 (38495)	6. 0-1 + 20. 2-2	(773-2.64)	vw
38517 (38516)	11. 0-1 + 20. 1-1	(730-64)	vw
38536 (38540)	14. 0-1 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(961-207-64)	vw
38558 (38559)	6. 0-1 + 20. 1-1	(773-64)	s
38569 (38570)	2. 0-1 + 4. 1-1	(905-185)	vw
38582 (38580)	11. 0-1	(730)	m
38601 (38604)	14. 0-1 + 19a. 1-1	(961-207)	w
38622 (38623)	6. 0-1	(773)	es
38638 (38634)	1. 0-1 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(1055-207-264)	ew
38680 (38683)	14. 0-1 + 20. 2-2	(961-2.64)	vw
38690 (38691)	2. 0-1 + 20. 1-1	(905-64)	s
38699 (38698)	1. 0-1 + 19a. 1-1	(1055-207)	vw
38723 (38722)	17. 0-1 + 20. 1-1	(936-64)	vw
38731 (38726)	2. 0-1 + 20a. 1-1	(905-29)	vw
38743 (38747)	14. 0-1 + 20. 1-1	(961-64)	vw
38754 (38755)	2. 0-1	(905)	es
38773 (38777)	1. 0-1 + 20. 2-2	(1055-2.64)	vw
38786 (38786)	17. 0-1	(936)	s
38810 (38812)	1. 0-1 + 20. 1-1 + 20a. 1-1	(1055-64-29)	w
38812 (38811)	14. 0-1	(961)	s
38838 (38841)	1. 0-1 + 20. 1-1	(1055-64)	vw
38848 (38847)	1. 0-1 + 20a. 2-2	(1055-2.29)	vw
38864 (38861)	13. 0-1 + 19a. 1-1	(1218-207)	ew
38878 (38876)	1. 0-1 + 20a. 1-1	(1055-29)	w
38905 (38905)	1. 0-1	(1055)	m
38927 (38927)	6. 0-1 + ? 0-1	(773 + 304)	ew
38938 (38940)	13. 0-1 + 20. 2-2	(1218-2.64)	vw
38970 (38969)	6. 0-1 + 18. 0-1 + 20. 1-1	(773 + 410-64)	ew
39004 (39004)	13. 0-1 + 20. 1-1	(1218-64)	w
39021 (39024)	14. 0-1 + ? 0-1	(961-213)	ew
39036 (39033)	6. 0-1 + 18. 0-1	(773 + 410)	ew
39069 (39068)	13. 0-1	(1218)	m
39085 (39083)	6. 0-1 + 18a. 0-1 + 20. 1-1	(773 + 524-64)	m
39101 (39101)	2. 0-1 + 18. 0-1 + 20. 1-1	(905 + 410-64)	vw
39121 (39125)	6. 0-2 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(2.773-207-64)	w
39139 (39136)	2. 0-1 + 18. 0-1 + 20a. 1-1	(905 + 410-29)	vw
39147 (39147)	6. 0-1 + 18a. 0-1	(773 + 524)	m
39170 (39165)	2. 0-1 + 18. 0-1	(905 + 410)	vw
39191 (39189)	6. 0-2 + 19a. 1-1	(2.773-207)	vw
39255 (39255)	16. 0-1	(1405)	w
39265 (39268)	6. 0-2 + 20. 2-2	(2.773-2.64)	vw
39329 (39332)	6. 0-2 + 20. 1-1	(2.773-64)	w
39348 (39353)	6. 0-1 + 11. 0-1	(773 + 730)	vw
39359 (39358)	14. 0-2 + 19a. 2-2	(2.961-2.207)	ew
39379 (39374)	6. 0-1 + 14. 0-1 + 19a. 1-1	(773 + 961-207)	ew
39395 (39396)	6. 0-2	(2.773)	s
39463 (39464)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 20. 1-1	(905 + 773-64)	m
39502 (39501)	14. 0-2 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(2.961-207-64)	ew
39528 (39528)	2. 0-1 + 6. 0-1	(905 + 773)	s
39555 (39559)	6. 0-1 + 17. 0-1	(773 + 936)	vw
39564 (39565)	14. 0-2 + 19a. 1-1	(2.961-207)	w
39585 (39581)	6. 0-1 + 14. 0-1	(773 + 961)	s
39601 (39596)	2. 0-2 + 20. 1-1	(2.905-64)	vw
39661 (39660)	2. 0-2	(2.905)	s

39675 (39678)	1. 0-1 + 6. 0-1	(1055 + 773)	w
39692 (39691)	2. 0-1 + 17. 0-1	(905 + 936)	ew
39705 (39708)	14. 0-2 + 20. 1-1	(2.961-64)	w
39715 (39716)	2. 0-1 + 14. 0-1	(905 + 961)	s
39750 (39751)	14. 0-1 + 17. 0-1	(961 + 936)	vw
39771 (39772)	14. 0-2	(2.961)	vw
39805 (39806)	6. 0-2 + 18. 0-1	(2.773 + 410)	vw
39839 (39841)	6. 0-1 + 13. 0-1	(773 + 1218)	m
39972 (39973)	2. 0-1 + 13. 0-1	(905 + 1218)	w
39988 (39985)	14. 0-2 + ? 0-1	(2.961 + 213)	vw
40007 (40004)	13. 0-1 + 17. 0-1	(1218 + 936)	vw
40031 (40029)	13. 0-1 + 14. 0-1	(1218 + 961)	vw
40048 (40048)	5. 0-1	(2198)	vw
40077 (40070)	2. 0-2 + 18. 0-1	(2.905 + 410)	ew
40104 (40105)	6. 0-3 + 20. 1-1	(3.773-64)	ew
40126 (40123)	1. 0-1 + 13. 0-1	(1055 + 1218)	ew
40169 (40169)	6. 0-3	(3.773)	vw
40237 (40237)	6. 0-2 + 2. 0-1 + 20. 1-1	(2.773 + 905-64)	vw
40300 (40301)	6. 0-2 + 2. 0-1	(2.773 + 905)	w
40362 (40357)	6. 0-2 + 14. 0-1	(2.773 + 961)	vw
40435 (40433)	2. 0-2 + 6. 0-1	(2.905 + 773)	m
40467 (40464)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 17. 0-1	(905 + 773 + 936)	vw
40488 (40489)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 14. 0-1	(905 + 773 + 961)	m
40521 (40517)	6. 0-1 + 14. 0-1 + 17. 0-1	(773 + 961 + 936)	ew
40566 (40565)	2. 0-3	(3.905)	vw
40623 (40621)	2. 0-2 + 14. 0-1	(2.905 + 961)	vw
40678 (40677)	14. 0-2 + 2. 0-1	(2.961 + 905)	vw
40748 (40746)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 13. 0-1	(905 + 773 + 1218)	vw
40880 (40878)	6. 0-4 + 20. 1-1	(4.773-64)	vw
40942 (40942)	6. 0-4	(4.773)	vw

The spectrum of 1,3-deuterofluorobenzene

Deuterofluorobenzene substantially belongs to the symmetry group C_s in consequence of the symmetric arrangement of the deuterium atom. In view of electronic transition, however, the deuterium acts quite similarly to the common hydrogen, this fact is manifested by the spectrum, in which mostly vibrations also symmetric in the upper C_{2v} class can be found in odd transitions. (The same phenomenon occurs in the spectra of the chlorofluorobenzenes, where the two different halogens behave like two identical atoms [18].)

The 0-0 band may be found at 37854 cm^{-1} . The frequencies of the 2., 6. and 14. normal vibrations appearing in series are 842 , 741 and 965 cm^{-1} in excited state. The bands of the 1. (1060), 5. (2284), 9. (1198), 11. (729), 13. (1210), 17. (942), 18. (393) and 18a (512) cm^{-1} vibrations can be found in 0-1 transition. The identification of the 0-1 transition of the 9. normal vibration with the band appearing in 1198 cm^{-1} distance is only hypothetical, because it is not present, either in the spectrum of the fluorobenzene, or in that of the 1,4-deuterofluorobenzene. It was not even possible to decide whether the band is perpendicular or parallel (the 9. normal vibration is of b_1 symmetry, and so the transition moment corresponding to 0-1 transition falls in the direction of the C-F bond [1, 19], which is — apart from the dissimilarity of the deuterium —

the symmetry axis of the molecule, *i. e.* the band should be parallel, considering its rotational structure). But in this range of frequencies only the 9. normal vibration can be found in the excited state, which according to WHIFFEN is insensitive to the substituents.

It is worth mentioning that the 14. normal vibration products very intensive and multiple bands in fluorobenzene and in 1,3-deuterochlorobenzene, whilst

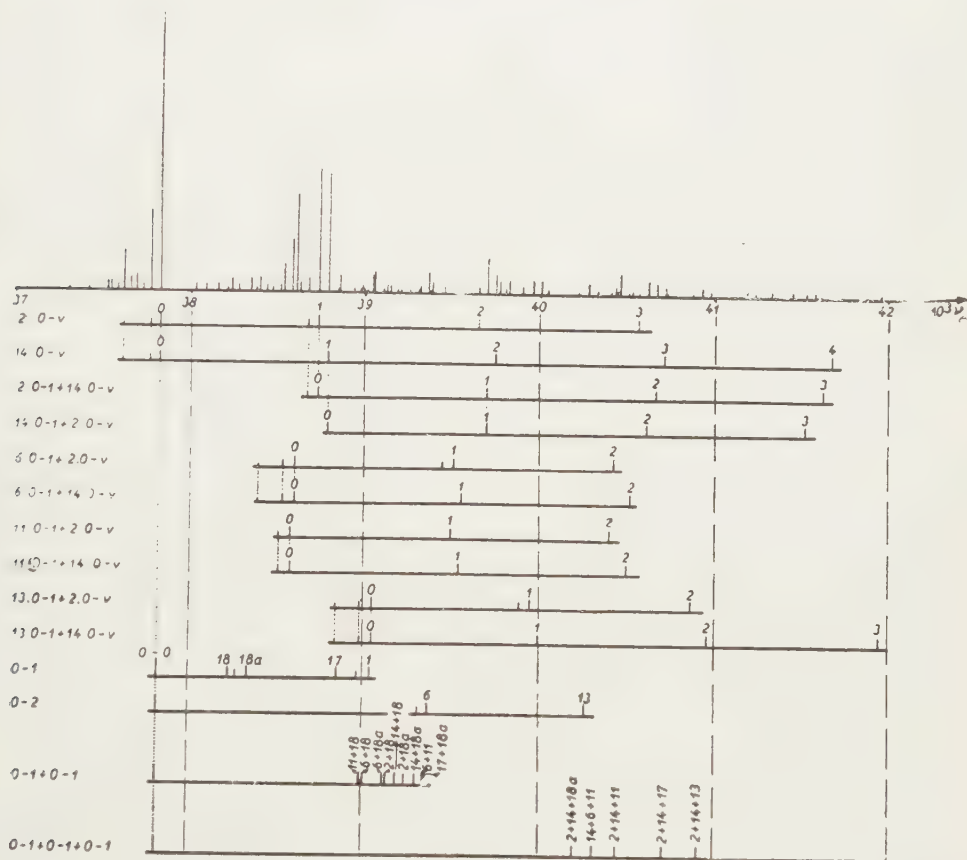


Fig. 5

only the 0—1 transition of the 6. normal vibration is intensive, and already in 0—3 transition it cannot be found at all. In 1,4-deuterochlorobenzene, on the other hand, the 6. normal vibration turns up in multiple series and the 14. is much fainter, and its 0—3 transition as well can not be found. This means that the deuterium — which would be expected as an influence only the frequencies of the vibrations by its mass difference — also influence the transitional pro-

babilities depending on the electronic functions. The intervals of the satellite bands are 33, 64, 99, 162 and 193 cm^{-1} , resp.

The interpretation of the spectrum of the 1,3-deuterochlorobenzene is shown in Table IV and the schematic spectrum on Fig. 5.

Table IV

37334 (37334)	18. 1-0	(-510)	vw
37470 (37468)	19a. 2-2	(-2.193)	vw
37516	?		vw
37592 (37597)	19a. 1-1 + 20. 1-1	(-193-64)	m
37614	?		m
37632 (37628)	19a. 1-1 + 20a. 1-1	(-193-33)	ew
37658 (37661)	19a. 1-1	(-193)	vs
37692 (37692)	4. 1-1	(-162)	s
37723 (37726)	20. 2-2	(-2.64)	s
37755 (37755)	18a. 1-1	(-99)	ew
37790 (37790)	20. 1-1	(-64)	vs
37823 (37821)	20a. 1-1	(-33)	s
37840	?		ew
37854	0-0	(-)	es
37988 (37990)	18. 0-1 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(393-193-64)	vw
38056 (38054)	18. 0-1 + 19a. 1-1	(393-193)	w
38121 (38119)	18. 0-1 + 20. 2-2	(393-2.64)	vw
38174 (38173)	18a. 0-1 + 19a. 1-1	(512-193)	w
38186 (38183)	18. 0-1 + 20. 1-1	(393-64)	vw
38239 (38238)	18a. 0-1 + 20. 2-2	(512-2.64)	w
38248 (38247)	18. 0-1	(393)	vw
38303 (38302)	18a. 0-1 + 20. 1-1	(512-64)	w
38337 (38338)	6. 0-1 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(741-193-64)	ew
38364 (38366)	18a. 0-1	(512)	vw
38372 (38375)	2. 0-1 + 19a. 1-1 + 20. 2-2	(842-193-2.64)	ew
38403 (38402)	6. 0-1 + 19a. 1-1	(741-193)	m
38433 (38433)	6. 0-1 + 4. 1-1	(741-162)	w
38466 (38467)	6. 0-1 + 20. 2-2	(741-2.64)	vw
38502 (38503)	2. 0-1 + 19a. 1-1	(842-193)	vw
38520 (38519)	11. 0-1 + 20. 1-1	(729-64)	w
38532 (38531)	6. 0-1 + 20. 1-1	(741-64)	vw
38558 (38568)	2. 0-1 + 20. 2-2	(842-2.64)	vw
38583 (38583)	11. 0-1	(729)	w
38596 (38595)	6. 0-1	(741)	es
38627 (38632)	2. 0-1 + 20. 1-1	(842-64)	m
38662 (38663)	2. 0-1 + 20a. 1-1	(842-33)	vw
38695 (38696)	2. 0-1	(842)	es
38732 (38732)	17. 0-1 + 20. 1-1	(942-64)	m
38753 (38755)	14. 0-1 + 20. 1-1	(965-64)	s
38794 (38796)	17. 0-1	(942)	m
38815 (38819)	14. 0-1	(965)	es
38857 (38859)	9. 0-1 + 19a. 1-1	(1198-193)	vw
38870 (38871)	13. 0-1 + 19a. 1-1	(1210-193)	vw
38914 (38914)	1. 0-1	(1060)	m
39000 (39000)	13. 0-1 + 20. 1-1	(1210-64)	vw
39035 (39031)	13. 0-1 + 20a. 1-1	(1210-33)	ew
39051 (39052)	9. 0-1	(1198)	vw
39063 (39064)	13. 0-1	(1210)	s
39076 (39079)	6. 0-2 + 19a. 1-1 + 20. 1-1	(2.741-193-64)	ew
39082	?		ew
39170 (39172)	6. 0-2 + 4. 1-1	(2.741-162)	vw

39210	(39208)	2. 0-1 + 18a. 0-1	(842 + 512)	
	(39212)	14. 0-1 + 18. 0-1	(965 + 393)	w
39245	(39246)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 19a. 1-1	(842 + 741-193)	ew
39271	(39272)	6. 0-2 + 20. 1-1	(2.741-64)	vw
39335	(39336)	6. 0-2	(2.741)	m
39373	(39375)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 20. 1-1	(842 + 741-64)	m
39437	(39439)	2. 0-1 + 6. 0-1	(842 + 741)	s
39471	(39474)	2. 0-2 + 20. 1-1	(2.842-64)	w
39497	(39496)	6. 0-1 + 14. 0-1 + 20. 1-1	(741 + 965-64)	m
39538	(39538)	2. 0-2	(2.842)	m
39562	(39560)	6. 0-1 + 14. 0-1	(741 + 965)	s
39597	(39597)	2. 0-1 + 14. 0-1 + 20. 1-1	(842 + 965-64)	m
39641	(39638)	2. 0-1 + 17. 0-1	(842 + 942)	v
39664	(39661)	2. 0-1 + 14. 0-1	(842 + 965)	vs.
39701	(39697)	14. 0-1 + 17. 0-1 + 20. 1-1	(965 + 942-64)	w
39719	(39720)	14. 0-2 + 20. 1-1	(2.965-64)	w
39758	(39761)	14. 0-1 + 17. 0-1	(965 + 942)	m
39784	(39784)	24. 0-2	(2.965)	s
39909	(39906)	2. 0-1 + 13. 0-1	(842 + 1210)	w
40019	(40017)	9. 0-1 + 14. 0-1	(1198 + 965)	w
40032	(40029)	13. 0-1 + 14. 0-1	(1210 + 965)	w
40138	(40138)	5. 0-1	(2284)	ew
40152	(40153)	2. 0-2 + 6. 0-1 + 20. 2-2	(2.842 + 741-2.64)	ew
40179	(40178)	6. 0-2 + 2. 0-1	(2.741 + 842))	w
40218	(40217)	2. 0-2 + 6. 0-1 + 20. 1-1	(2.842 + 741-64)	vw
40283	(40281)	2. 0-2 + 6. 0-1	(2.842 + 741)	w
40306	(40301)	6. 0-2 + 14. 0-1	(2.741 + 965)	w
40341	(40338)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 14. 0-1 + 20. 1-1	(842 + 741 + 965-64)	vw
40384	(40380)	2. 0-3	(3.842)	vw
40408	(40402)	2. 0-1 + 6. 0-1 + 14. 0-1	(842 + 741 + 965)	m
40438	(40439)	2. 0-2 + 14. 0-1 + 20. 1-1	(2.842 + 965-64)	vw
40506	(40503)	2. 0-2 + 14. 0-1	(2.842 + 965)	m
40530	(40525)	14. 0-2 + 6. 0-1	(2.965 + 741)	w
40606	(40603)	2. 0-1 + 14. 0-1 + 17. 0-1	(842 + 965 + 942)	vw
40630	(40626)	14. 0-2 + 2. 0-1	(2.965 + 842)	m
40730	(40726)	14. 0-2 + 17. 0-1	(2.965 + 942)	vw
40754	(40749)	14. 0-3	(3.965)	w

The effect of deuterium on the vibrational frequency in excited state

Table V presents the frequencies of fluorobenzene and its deuterium-containing derivatives in excited electronic state as determined on the basis of the ultraviolet spectrum. The values in parentheses are results of approximate calculations. The frequency of the 5. normal vibration was determined on the analogy, that the frequencies of the C—H stretchings are almost constant in both the electronic states [25]. The 9. normal vibration is of b_1 symmetry and of breathing character [20]. The decrease of frequency was calculated to be 9 per cent, just as in the case of the 2. totally symmetrical breathing vibration, on the basis of experimental data. The frequency of the 16. vibration is the same in benzene and in fluorobenzene being 1480 cm^{-1} in excited state, in the spectrum of the benzene. A similar, respectively a slightly lower value was supposed to be in the excited state of fluorobenzene, too.

Table V

Vibration	Fluorobenzene cm ⁻¹	1,4-D-fluorobenzene cm ⁻¹	1,3-D-fluorobenzene cm ⁻¹
1.	1218	1055	1060
2.	915	905	842
5.	(3100)	2198	2284
6.	779	773	741
9.	(1200)	(1200)	1198
10.	332	321	?
11.	762	730	729
13.	1228	1218	1210
14.	966	961	965
16.	(1450)	1405	?
17.	1034	936	942
18.	410	410	393
18a	516	524	512

The first question arising in connection with Table V is: what is the cause of the frequency decrease of the 2. and 6. vibration in 1,3-deuterochlorobenzene relatively to the 1,4 isomer. First of all the diagram of the 2. vibration given by WHIFFEN was to be criticized (Fig. 2). It is difficult to imagine, that even those carbon atoms should make greater elongations in the ring, which have greater electronic density than the others. The most essential difference between the 2. and 6. vibrations is, that in the former the halogen vibrates in a direction opposite

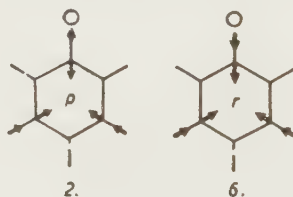


Fig. 6

to that of the corresponding carbon, and in the latter in the same one (Fig. 6) [24]. Under these circumstances the carbon atom in para-position is less active, than that in meta-position, and so in both cases with substituents of greater mass, the meta substitution results in greater decrease of frequency. (Naturally, this can be only stated so simply if the second substituent has not considerable inductive or conjugative effect.)

The second question is, what is that which explains the great (18 per cent) frequency decrease of the 13. vibration in excited state in each of the three fluor-

benzenes, meanwhile the frequencies of the C—C vibrations decrease in general by electronic excitation only by a value of about 10 per cent. One has to take into consideration here, that the carbon atoms in 2, 3, 5 and 6 positions vibrate in the valence directions relatively to the carbon atoms in 1 and 4 positions, which fact results in a greater alternation of the overlapping of the π -electron cloud. This is the cause in the present case of the greater force constant and greater frequency than *e. g.* in the breathing vibration. The π -electron system becomes loose in excited electronic state which presumably results in the greater decrease of the force constant, just in stretching. Similarly the stretching charac-

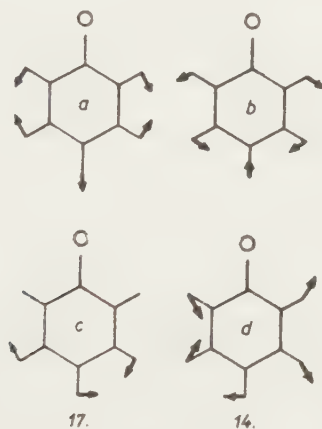


Fig. 7

ter of carbon vibrations is also responsible for the fact, that the introduction of deuterium atoms slightly influences the frequency.

The third remark concerns the equal decrease of the frequency of the 17. vibration in both 1,4- and 1,3-deuterochlorobenzenes. The absolute value of the decrease is in accordance with WHIFFEN's classification, according to which the vibration has C—H character. But referring to Fig. 2 (a) the hydrogens in ortho and meta positions are only active, which means, that in this case the frequency of the 1,3-deuterochlorobenzene should be lower, than that of the 1,4-derivative. On the other hand the vibration is of similar character to the 16 (k) C—C vibration, with which, according to WHIFFEN, the carbon atoms in para-positions also vibrate. It is obvious, that the scheme of the vibration should be altered on this base. A similar contradiction can be observed in connection with the 14., resp. the 14a (b, d) vibrations, where the hydrogen in para-position is marked as inactive on the former, and as active on the latter. The accordingly corrected vibration schemes are shown on Fig. 7. It was already mentioned, that the frequency decrease of the 14. normal vibration in fluorobenzene indicates, that it can not be considered as pure C—H deformation. Apart from the above men-

tioned reasons, *viz.* that the frequency of this vibration does not change even in the disubstituted halogenbenzenes, the author's opinion is also confirmed by the fact, that the introduction of deuterium does not influence the frequency in any of the isomers. That is in harmony with the fact that the character of the vibration is extremely similar to the one of the 13. (Fig. 1), the frequency of which is also insensitive to deuterium.

The author has to express his appreciations to GY. OLÁH and A. PAVLÁTH for the pure preparations placed at his disposal.

SUMMARY

The author has completed with some remarks the interpretation of WOLLMAN[21] referring to the band system of fluorobenzene in the near ultraviolet, and interpreted in detail the absorption vapour spectra of the 1,4- and 1,3-deuteriofluorobenzene. It was established that — instead of the twofold value of the frequency measured in excited state of the vibration having 1220 cm^{-1} frequency in the ground state and instead of the 0—1 transition of the b_1 vibration permitting the band system of benzene — the supposition of 0—1 transition of two other a_1 vibrations is more probable. The 0—0 band of 1,4- and 1,3-deuteriofluorobenzene can be found at 37850 and 37854 cm^{-1} , resp, while the 0—0 band of fluorobenzene at 37819 cm^{-1} .

It was established that the vibration with 1022 cm^{-1} ground frequency appears in fluorobenzene and in 1,3-deuteriofluorobenzene and the vibration with 808 cm^{-1} ground frequency appears in 1,4-deuterobenzene in more intensive series. An about 2200 cm^{-1} frequency in excited state in both of the isomers containing deuterium was identified, the corresponding value being about 3100 cm^{-1} in fluorobenzene. The frequency of this vibration is, on the other hand, about 1200 cm^{-1} in dihalogenbenzenes.

The vibration structure of the 1,4- and 1,3-deuteriofluorobenzenes proved that the vibrations of 1008 and 808 cm^{-1} ground frequency of fluorobenzene are of trigonal symmetry in view of the carbon skeleton in which the carbon atoms in ortho and para positions vibrate with smaller amplitude than the others. The spectra of deuteriofluorobenzenes also justified that partly the hydrogens in para-position in the fluorobenzene vibration with 1157 cm^{-1} ground frequency have to be active, partly that the vibration with ground frequency of 1022 cm^{-1} is only partially of the C—H type, the carbon skeleton has a considerable part in it.

LITERATURE

1. SPONER, TELLER : *Rev. Mod. Phys.* **13**, 76 (1941).
2. HERZBERG, TELLER : *Z. phys. Chem.* **B 21**, 410 (1933).
3. LECOMTE : *J. Phys. Radium* **8**. (1937) 489.
4. KOHLRAUSCH, PONGRATZ : *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **142**, 637 (1933); *Mh. Chem.* **63**, 427 (1933).
5. KAHOVEC, KOHLRAUSCH : *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **145**, 1033 (1936); *Mh. Chem.* **69**, 363 (1936).
6. KOHLRAUSCH, WITTEK : *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **150**, 75 (1941); *Mh. Chem.* **74**, 1 (1941).
7. CRAWFORD, NIELSEN : *J. Chem. Phys.* **2**, 567 (1934).
8. MURRAY, ANDREWS : *ibid.* **1**, 406 (1933); **2**, 119, 714, 890 (1934).
9. SMITH, FERGUSON, HUDSON, NIELSEN : *ibid.* **21**, 1475 (1953).
10. Amer. Petroleum Inst., Project 44.
11. PLYLER : *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 100 (1950).
12. WHIFFEN : *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
13. HERZBERG : *Infrared and Raman Spectra* (Van Nostrand, New York) 1947.
14. KOHLRAUSCH : *Ramanspektren* (Akad. Verlag, Leipzig) 1943. 358.
15. WILSON : *Phys. Rev.* **45**, 146, 706 (1943).
16. BAILEY, GORDON, HALE, HERZFELD, INGOLD, POOLE : *J. Chem. Soc.* **1946**, 304.

17. MAIR, HORNIG: J. Chem. Phys. **17**, 1246 (1949).
18. VARSÁNYI: Acta Chim. Hung. **13**, 347 (1958).
19. BELLAMY: J. Chem. Soc. **1955**, 2818.
20. FERGUSON, COLLINS, NIELSEN: J. Chem. Phys. **21**, 1457 (1953).
21. WOLLMAN: *ibid.* **14**, 123 (1946).
22. SPONER: Rev. mod. Phys. **14**, 224 (1942).
23. VARSÁNYI: Candidate dissertation (1954).
24. ANNO, MATUBARA: J. Chem. Phys. **23**, 796 (1955).
25. GARFORTH, INGOLD, POOLE: J. Chem. Soc. **1948**, 406.

ABSORPTIONSSPEKTRUM VON 1,3- UND 1,4-DEUTEROFLUORBENZOLDAMPFEN IM NAHEN ULTRAVIOLETT

GY. VARSÁNYI

(Lehrstuhl für physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest und Zentralforschungsinstitut für Chemie
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 19. April 1957.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wurde die WOLLMANsche Erklärung der Bandensysteme des Fluorbenzols im nahen Ultraviolett mit einigen Bemerkungen ergänzt und die Dampfabsorptionsspektren des 1,4- bzw. 1,3-Deuterofluorbenzols ausführlich interpretiert. Es wurde gefunden, daß anstatt des Doppelwertes der Schwingungsfrequenz von 1220 cm^{-1} , gemessen in erregtem Zustande und anstatt des 0—1 Überganges der Schwingung ν_1 , den das Bandensystem des Benzols erlaubt, die Annahme eines 0—1 Überganges von zwei anderen a_1 -Schwingungen wahrscheinlicher wäre. Die Bande 0—0 von 1,4- bzw. 1,3-Deuterofluorbenzol befindet sich bei 37850 bzw. 37854 cm^{-1} , während die von Fluorbenzol bei 37819 cm^{-1} erscheint.

Es wurde bestätigt, daß die Schwingung mit einer Grundfrequenz von 1022 cm^{-1} bei Fluorbenzol und 1,3-Deuterofluorbenzol, während die Schwingung mit Grundfrequenz von 808 cm^{-1} bei 1,4-Deuterofluorbenzol mit größerer Intensitäten hervortreten. Im Erregungszustand wiesen beide deuteriumhaltigen Isomere bei ungefähr 2200 cm^{-1} eine Frequenz auf. Die entsprechende Frequenz wurde bei Fluorbenzol bei ungefähr 3100 cm^{-1} beobachtet, während bei Dihalogenbenzolen dieselbe Schwingungsfrequenz bei ungefähr 1200 cm^{-1} erscheint.

Die Schwingungsstruktur des 1,4- bzw. 1,3-Deuterofluorbenzols erwies, daß die Schwingungen bei den Grundfrequenzen 1008 und 808 cm^{-1} des Fluorbenzols in Bezug auf das Kohlenstoffskelett einer trigonalen Symmetrie angehören, wobei die Kohlenstoffatome in ortho- und para-Stellung eine geringere Amplitude, als andere Atome aufweisen. Die Spektren der Deuterofluorbenzole bekräftigten auch die Annahme, daß teils den in para-Stellung befindlichen Wasserstoffatomen der Fluorbenzolschwingung von Grundfrequenz 1157 cm^{-1} eine aktive Rolle zuzuschreiben ist, teils aber, daß die Schwingung mit Grundfrequenz 1022 cm^{-1} nur teilweise dem Typ C—H angehören kann, nachdem das Kohlenstoffskelett eine beträchtliche Rolle dabei zu spielen vermag.

БЛИЗКИЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ 1,3- И 1,4-ДЕУТЕРОФТОРБЕНЗОЛОВ

ДЬ. ВАРШАНИ

(Кафедра физической химии Технического университета и Научно-исследовательский химический институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 19 апреля 1957 г.

Р е з ю м е

Автором пополнено несколькими замечаниями представление Воллмана относительно близкой ультрафиолетовой полосной системы фторбензола и подробно истолкован спектр поглощения паров 1,4- и 1,3-деутерофторбензолов. Установлено, что вместо двойного значения частоты основного колебания фторбензола 1220 cm^{-1} , излученного в возбужденном состоянии, а также вместо 0—2 перехода колебания ν_1 , который делает раз-

решенной систему полосы бензола, более вероятно предположение перехода $0 \rightarrow 1$ двух других колебаний a_1 . $0 \rightarrow 0$ полосы 1,4- и 1,3-деутерофторбензолов находятся при 37850 или 37854 см^{-1} , а в случае фторбензола положение $0 \rightarrow 0$ полоса — 37819 см^{-1} .

Установлено, что в фторбензоле и в 1,3-фторбензоле появляются основные колебания с частотой 1022 см^{-1} , в 1,4-фторбензоле же — колебания с частотой 802 см^{-1} в более интенсивных сериях. В обоих изомерах, содержащих деутерия, идентифицировалась возбужденная частота около 2200 см^{-1} , соответствующее значение которой в фторбензоле находится около 3100 см^{-1} . Частота этого колебания в диалогенбензолах находится около 1200 см^{-1} .

Колебательная структура спектра 1,4- и 1,3-деутерофторбензолов доказала то, что основные колебания с частотами 1008 и 808 имеет тригональную симметрию относительно угольного скелета. В этой схеме атомы углерода колеблются в пополнении орто и пара с меньшей амплитудой, чем остальные. Далее спектр деутерофторбензолов доказал, что 1. в колебании с основной частотой 1157 см^{-1} фторбензола водорода в пара положении также должны быть активными; 2. колебание с основной частотой 1022 см^{-1} может считаться лишь в меньшей мере типом C—H, и угольный скелет безусловно играет значительную роль.

Dr. György VARSÁNYI, Budapest XI. Stoczek u. 2.

INVESTIGATION OF AROMATIC CONTENT OF KEROSENE AND GAS OIL FRACTIONS BY ULTRAVIOLET LIGHT ABSORPTION

T. BÁLINT

(Hungarian Research Institute for Mineral Oil and Natural Gas, Veszprém)

Received April 19, 1957*

Introduction

The investigation of the aromatic content of mineral oil fractions boiling between 180 and 280° C is usually carried out by chromatography and by methods of structural group analysis. Chromatographic investigations [1, 2, 3, 4] are rather lengthy, and besides, only give results of an informative nature in connection with the composition of the aromatic content. Although the error of the methods of structural group analysis [5] is about 2% in a favourable case, these methods do not give information about the relative quantity of monocyclic and dicyclic aromatic compounds. Perhaps the only exception to this statement is the method based on the calculation of the refractivity intercept ($i = n_D^{20} - 0.5 d_4^{20}$) [6], the disadvantage of which is, besides the moderate reliability, that it requires chromatographic separation.

Methods of investigation based on ultraviolet light absorption are widely used for investigation of the aromatic content of mineral oils. Very precise and useful methods are to be found, especially in the gasolin range [7, 8, 9, 10]. The characteristic of these methods is their conformity to the productivity of up-to-date laboratory rectification: in the case of fractions below 150° C the individual analysis of aromatics may still be performed, but owing to the rapid increase of the number of isomers, only group analysis can be carried out over 150° C [11].

The conditions of the ultraviolet absorption of kerosene and gas oil fractions are similar although of a considerably complicated nature, as beside benzenes, tetralin and naphthalene with its derivatives appear in the mineral oil fractions boiling over 180°, whereas diphenyl and its derivatives appear over 240° C. Moreover, the interfering effect of the compounds with absorptions in the ultraviolet field has to be taken into consideration (sulphur compounds, olefines, etc.).

This relatively complicated analytical problem could not be hitherto solved in a satisfactory manner. VARSÁNYI's method [12] is worthy of attention; it is

* Presented June 14, 1957 by M. FREUND.

based on the assumption that in the spectrum of the higher benzenes and naphthalenes the value of the extinction coefficient regularly varies with the rise of the number of carbon atoms. So the mixed spectrum of the individual aromatic types may be substituted for the curve of any homologue having an identical number of carbon atoms. This method has the disadvantage that its fundamentals can be not considered as suitably proved, moreover, at the wave-length selected for the determination of benzenes (2600 Å) an absorption of about one order of magnitude higher is shown by naphthalenes, which fact greatly reduces the reliability of the analysis.

The aim of our investigations was to evolve a relatively simple method based on ultraviolet light absorption yielding results of practical use.

Possibilities of ultraviolet analysis

The following components of kerosene and gas oil fractions absorb in the ultraviolet field of the spectrum: derivatives of benzene, tetralin, naphthalene and diphenyl, as well as sulphur compounds and olefines. The absorption of saturated hydrocarbons is only considerable in the vacuum ultraviolet.

Going more thoroughly into the problems, certain simplifications may be introduced. According to the investigations of ADAMS and RICHARDSON [13], diphenyl and its derivatives occur in negligible quantities in mineral oils (0,002—0,003% referred to crude oil), so their presence is negligible on first approximation. On the other hand, although tetralin and its derivatives are normal components of mineral oils, their properties — *e. g.* the light absorption, too — are markedly similar to those of benzene derivatives; so the two aromatic types may be included in a mixed group. (Further on, the derivatives of benzene and tetralin will be denoted here as monocyclic aromatics.) Olefines, sulphur compounds and diphenyl derivatives are taken as impurities; so when analysing the aromatic content of kerosene and gas oil fractions, the proper task is the simultaneous determination of monocyclic and dicyclic aromatics (benzene and naphthalene derivatives).

The ultraviolet absorption spectra of mono- and dicyclic aromatics greatly differ (Fig. 1). Monocyclic aromatic compounds do not interfere with the analysis of naphthalenes. Thus, in the case of fractions of lower boiling point, also the analysis of the individual compounds can be carried out (in fractions boiling up to 248° C the simultaneous determination of naphthalene and both methyl-naphthalenes is possible by the COGGESHALL and GLESSNER method [14]). On the other hand, in place of the characteristic absorption of monocyclic aromatics, in the vicinity of 2600 Å, naphthalenes show an absorption of an order of higher magnitude, therefore, in this spectrum field the determination of the former seems to be hopeless.

In a recent paper by JONES and TAYLOR [15] the absorption properties of many hydrocarbons are discussed in the spectrum field below 2000 Å. From this article it turned out that monocyclic aromatics have a relatively wide and very intense ($\epsilon \approx 50\,000$) absorption band which is, both in intensity and in spectral position, in good approximation, constant. (Considerable deviation was observed only in the case of benzene and toluene.) From the same paper it also turned out that at the place of the mentioned absorption band, the absorption of dicyclic aromatics is nearly by one order of magnitude weaker.

These two observations show that starting out from these, the spectrometric determination of mono- and dicyclic aromatics may be successful. If, by absorption measurements carried out over 2800 Å (where absorption of monocyclic aromatics, practically ceases) the quantitative determination of dicyclic aromatics succeeds, then at a suitable wavelength (next to 1900 Å) the content of monocyclic aromatics in the tested sample can be calculated with the aid of a simple extinction measurement, provided the extinction coefficients of mono- and dicyclic aromatics are known.

The intense absorption band of monocyclic aromatics below 2200 Å has been already employed for analytical purposes by KINDER [16]. With his method, the content of monocyclic aromatics in mineral oil fractions boiling from 93 to 200° C may be determined by extinction measurements at 2150 Å. The method can not be applied in the presence of dicyclic aromatics.

Determination of content of dicyclic aromatics

As stated above, the analysis of the three dicyclic aromatic compounds in mineral oil fractions boiling up to 248° C (*i. e.* of naphthalene and of both methylnaphthalenes) can be considered as solved, on the basis of the COGGESHALL and GLESSNER method [14]. Naphthalenes with carbon atoms C_{12} and C_{13} pertain to the boiling point interval of 248—280° C. It is hopeless to attempt their individual analysis, as the number of the isomers are high, and their physical and spectral properties are nearly identical.

The fractions pertaining to the boiling point interval of 248—270° predominantly contain C_{12} naphthalenes. As is shown in Fig. 1, their ultraviolet absorption spectra are very similar, and larger deviations can only be observed next to the larger wavelengths. (The spectra have been taken from FRIEDEL's and ORCHIN's spectrum-collection [17] but fully consistent results have been obtained by BAILEY and his co-workers [18]).

The absorption of monocyclic aromatics is almost negligible at 2800 Å; on the other hand, at the same place the C_{12} naphthalenes have nearly identical extinction coefficients; a higher deviation may be found only in the case of 2,6-dimethylnaphthalene. Fortunately, 2,6-dimethylnaphthalene has a charac-

teristic and intense absorption band at 3240 Å ($\epsilon = 1382$); therefore the result may be corrected, if this isomer occurs in higher quantities.

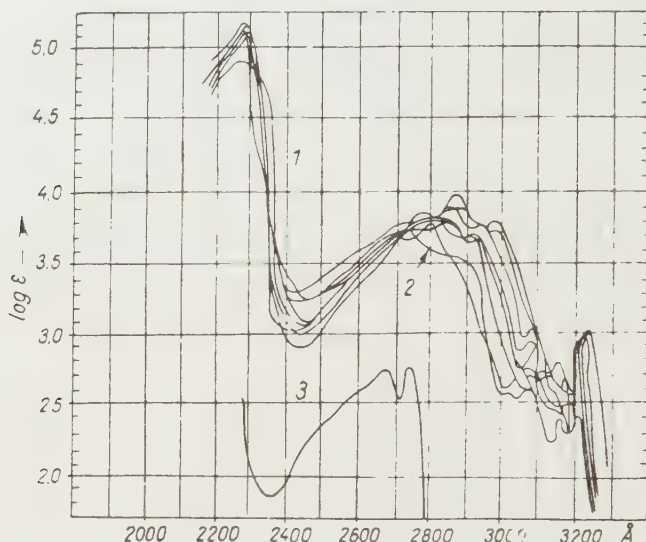


Fig. 1. Absorption spectra of dimethylnaphthalenes.

1 : Derivatives of C_{12} naphthalene, 2 : 2,6-dimethylnaphthalene, 3 : Benzene derivatives

The data of the 10 possible dimethylisomers* taken from the spectrum-collection of the American Petroleum Institute [19] are shown in Table I. The

Table I

Naphthalenes	Boiling point °C	Specific extinction coefficient lit/g·cm
1,2-Dimethylnaphthalene	266	33,0
1,3- "	263	38,0
1,4- "	263	39,5
1,5- "	265	41,0
1,6- "	264	39,0
1,7- "	263	38,5
1,8- "	270	38,0
2,3- "	268	30,0
2,6- "	261	23,8
2,7- "	263	29,0
Average:		34,98 lit/g·cm

* The ultraviolet absorption spectra of both ethylnaphthalenes is not given in literature. Their quantity is slight, related to the dimethylnaphthalene derivatives. On the basis of the spectra of both methylnaphthalenes a higher deviation from the given mean value cannot be expected.

probable error of the analysis conducted with the use of mean values amounts to ± 5 rel.%, and this relative error can reach in unfavourable cases ± 10 rel.% also.

The accuracy of the analysis may be raised by considering the deviating extinction coefficient of 2,6-dimethylnaphthalene. Namely, if the extinction of the solution is measured at 2800 and 3240 Å, and at 3240 Å a considerable absorption appears, then the following equation should be employed:

$$\% \text{ by weight of dicyclic aromatics} = (\%)_d = \frac{100}{g} \left[\frac{E_{3240 \text{ Å}}}{8,85 \cdot l_{3240 \text{ Å}}} \left(1 - \frac{23,8}{36,2} \right) + \frac{E_{2800 \text{ Å}}}{36,2 \cdot l_{2800 \text{ Å}}} \right]$$

where g is the weight in grams of the sample dissolved in 1 litre solvent,
 $E_{3240 \text{ Å}}$ and $E_{2800 \text{ Å}}$, resp., — extinctions of the solution at 3240 Å and 2800 Å, resp.,
 $l_{3240 \text{ Å}}$ and $l_{2800 \text{ Å}}$, resp., — cuvette length in cm at 3240 Å and 2800 Å resp.,
 8,85 — specific extinction coefficient of 2,6-dimethylnaphthalene at 3240 Å,
 23,8 — specific extinction coefficient of 2,6-dimethylnaphthalene at 2800 Å,
 36,2 — mean value of the specific extinction coefficients of dimethylnaphthalenes (with the exception of the 2,6-dimethylnaphthalene) at 2800 Å.

The probable relative error of the analysis carried out with the aid of the equation amounts to $\pm 4\%$, including the error of the determination of extinction ($\pm 1,5\%$), too.

The gas oil fractions boiling from 270 to 285° C mostly contain C_{13} naphthalenes. (The boiling point of pure C_{13} naphthalenes is to be found near to 285° C; on the other hand, in consequence of azeotrope formation the individual components always appear at a lower temperature.) In conformity with the available data of literature [20, 21] the specific extinction coefficient of these fractions is at 2800 Å approximately constant: 32,00 lit/g·cm.

An aromatic concentrate prepared from a mineral oil fraction boiling from 260 to 275° C by precipitation with picric acid has been subjected to a very careful purification by chromatography. The refined sample can be considered as a mixture of naphthalene derivatives purely of C_{12} and C_{13} ($n_D^{20} = 1,602$). According to our measurements the specific extinction coefficient of the sample amounted to 30,6 lit/g·cm at 2800 Å.

If the content of dicyclic aromatics of the fraction boiling from 248 to 285° C is to be determined, then the average molar extinction coefficient of 5400 lit/g·mole·cm may be employed.

Aromatic sulfides and thiophene derivatives slightly interfere with the described determination of dicyclic aromatics. Thus, at a sulphur content higher than 0,1%, a treatment with $Hg(NO_3)_2$ is advisable. Also tricyclic aromatics (phenanthrene derivatives) interfere with the analysis but these compounds are not found in fractions boiling up to 285° C.

Extinction measurements below 2000 Å

As it turned out from the foregoing, the band of 1950 Å seemed to be the most suitable for the determination of the content of monocyclic aromatic compounds in mineral oil fractions boiling between 180 and 280° C. A Soviet-

made quartz spectrograph of type ISP-22 had been modified for the purpose of measurements. The modification was made necessary for two reasons.

1. In its original form the apparatus is practically applicable only up to about 2100 Å and below this value it is unsuited for use.

2. The light intensity of the applied hydrogen lamps is below 2000 Å so slight that very long exposures are needed which is very cumbersome.

The camera lense of the apparatus has been replaced by a quartz lense of 75 mm focal length and an inlay consisting of an adjustable plateholder (Fig. 2). Thus, the sensitivity of the apparatus practically increased to its tenfold value and, on the other hand, the spectral region applicable was extended to the continuous absorption of O_2 .

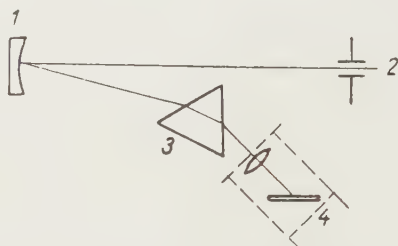


Fig. 2. Scheme of the modified apparatus.

1 : reflecting collimator, 2 : slit, 3 : Cornu prism, 4 : interchangeable inlay

An advantage of this solution is that it does not influence the original applicability of the apparatus, and the apparatus may be remounted in a few moments.

Schumann spectral plates (Agfa) have been used to register the light intensity conditions. According to our experiences the high voltage hydrogen lamp (at ~ 2 kV the intensity of secondary current amounts to about 0,5 A) is an excellent light source. The lamp has been fed from a voltage stabilizer. At the wavelength (1950 Å) applied the absorption of air oxygen did not interfere with the analysis.

Petrol of analytical grade free from aromatics has been employed as solvent. It was purified by percolation through silica gel.

At first the analysis was carried out with the aid of a flow cuvette of 0,9 mm thickness. According to our experiences, the photodecomposition due to the far ultraviolet radiation did not cause detectable errors during the short exposures applied (0,5 min.): therefore, we turned from the flow cuvette to the use of the 1 mm cuvette of the Scheibe series.

Registrations have been made with a constant slit-width (100 μ). 30 spectra at the most could be made with one plate, when using a diaphragm of 5 mm. Besides the spectra of the solutions, more solvent spectra and blackening curves were proportionally distributed and photographed on each plate. The Al spark-spectrum photographed at the lower and upper edges of the plate with a slit-width of 30 μ made the precise determination of the wavelength possible.

Plates were evaluated by a Zeiss microphotometer. The determination of the extinction was based on the assumption that the light intensity of the light-source is constant in time. According to our control measurements, the error of the extinction determination was not over 10%, resulting from various errors (the plate error was the highest); this magnitude of error is about the same as that of an apparatus operated on the basis of similar principles, and used in the same region of the spectrum. Two photographs have been made from each solution and the mean value of the calculated extinction data has been employed.

According to our measurements, on the plate above mentioned, the linear part of the blackening curve is to be found next to 1950 Å, between blackening values of 0,2—0,9, this is rather unfavourable. In the case of the conditions of developing applied (Agfa I developer diluted in proportion of 1:10, at 16° C, about 1,5 minutes) the value of the gradation is relatively high (1,0—1,4).

Determination of content of monocyclic aromatics

The absorption band of monocyclic aromatics, to be found below 2000 Å, according to PLATT [22] band ¹B, is one of the most intensive absorption bands ($\epsilon \approx 50\,000$): so the occasional interfering effects of derivatives of naphthalene are the slightest in this region of the spectrum. It is an experimental fact that the substitution of a hydrogen atom of an aromatic ring for an alkyl radical acts preferably on the part of the spectrum next to the long wavelength. Consequently, on band ¹B selected for analysis, a certain stability may be expected as to the position of the band.

The nature of the analysis would have required separate determinations of absorption conditions of numerous monocyclic aromatics of high b. p. In the absence of separate hydrocarbons, fractions containing pure monocyclic aromatics were prepared from fractions of mineral oil by displacement chromatography. Fractions were separated on the basis of the correlation refractive index — ml, of chromatogram, and of the contents of dicyclic aromatics in the fractions: the presence of monocyclic aromatics is indicated by the sudden rise of refractive index in the chromatogram and by its assuming the mean value of the monocyclic aromatics. The separated fractions were employed to further investigations only, if their content of dicyclic aromatics was less than 2%. In the case of every successful chromatographic investigation a fraction was generally found which could be practically considered as a pure mixture of monocyclic aromatics. After further chromatographic purification the fractions obtained were used for the determination of the data necessary for calibration.

According to our measurements, the molar extinction coefficient measured at 1950 Å, is in contrast to the conclusions to be drawn from the paper by JONES and TAYLOR [15], not constant but decreases nearly linearly with the rise of boiling point (Fig. 3). It follows that the mean b. p. of the sample must be known which is examined as regards content of monocyclic aromatics (this requirement does not cause special difficulties).

With full knowledge of the mean boiling point, the mean molecular weight of monocyclic aromatics may be determined on the basis of Fig. 4 [5].

According to our investigations, the mean extinction coefficient of monocyclic aromatics, measured at 1950 Å, is only a function of the boiling point; its value is independent of the origin and quality, respectively, of mineral oil.

The absorption band selected for the analysis of monocyclic aromatics shifts in the direction of the longer wavelengths with the rise of boiling point.

The correlation of the boiling point with the extinction coefficient measured at 1950 Å can be ascribed to this fact. It would not be advisable „to follow” the band, because the absorption of dicyclic aromatics suddenly increases in this direction.

Dicyclic aromatics also absorb at 1950 Å. According to measurements by JONES and TAYLOR [15] the extinction coefficients of naphthalene, α -, and β -

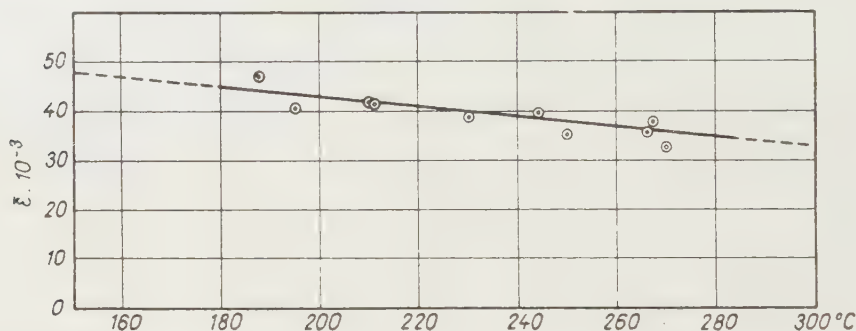


Fig. 3. Change of the mean molar extinction coefficient of monocyclic aromatics as a function of boiling point, at 1950 Å

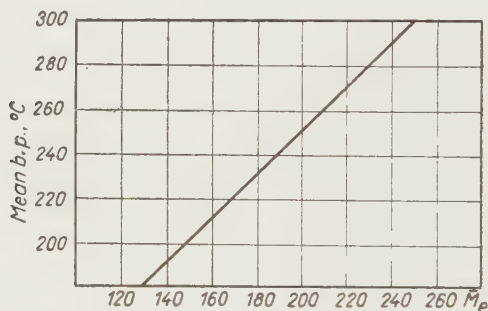


Fig. 4. Mean molecular weight of monocyclic aromatics

methylnaphthalene are nearly constant (on the average, 9000 lit/g · mole · cm at this wavelength). This value is in accordance with our own results.

The mean extinction coefficient of dicyclic aromatics of C_{12} — C_{13} is of a lower value; in accordance with our measurements it amounts to 5300 lit/g · mol · ecm.

Knowing the extinction coefficients, the determination of the content of monocyclic aromatics in a sample does not cause special difficulties. The extinction of the solution is measured at 1950 Å and corrected on the basis of the content of dicyclic aromatics, determined in the near ultraviolet region. Then the concentration of monocyclic aromatics is calculated from the corrected extinction coefficient.

The content of monocyclic aromatics (in % by weight) of the analysed sample may be calculated from the data of measurements on the basis of the following equations :

Below 248° C :

$$(\%)_m = \frac{\bar{M}_m}{\varepsilon_m} \left[\frac{E_{1950 \text{ Å}} \cdot 100}{l \cdot g} - 9000 \frac{(\%)_d}{\bar{M}_d} \right]$$

Between 248° C and 285° C :

$$(\%)_m = \frac{\bar{M}_m}{\varepsilon_m} \left[\frac{E_{1950 \text{ Å}} \cdot 100}{l \cdot g} - 5300 \frac{(\%)_d}{\bar{M}_d} \right]$$

where : g = weight in grams of the sample dissolved in 1 litre solvent,
 \bar{M}_m = mean molecular weight of monocyclic aromatics (Fig. 4),
 ε_m = mean extinction coefficient of monocyclic aromatics (Fig. 3),
 $E_{1950 \text{ Å}}$ = extinction measured at 1950 Å,
 l = cuvette thickness in cm,
 \bar{M}_d = mean molecular weight (estimable on the basis of boiling point) of dicyclic aromatics,
 $(\%)_d$ = content of dicyclic aromatics in analysed sample (in % by weight).

The advantage of the relatively high extinction coefficient is, that in the case of straight-run distillates no component interferes with the analysis of monocyclic aromatics. The olefines present in cracked distillates may slightly interfere ($\varepsilon \approx 5000$).

Analytical results

The analytical method described above has been proved in the case of synthetic mixtures and straight run distillates.

The results of our analysis obtained with synthetic samples are shown in Table II.

Table II
Analytical results of synthetic samples

Number of sample	Monocyclic aromatics % by weight			Dicyclic aromatics % by weight		
	Measured	Found	Error	Measured	Found	Error
I	11,2	10,0	—1,2	88,8	90,0	+1,2
II	58,3	52,8	—5,5	41,7	47,2	+5,5
III	92,6	94,3	+1,7	7,4	5,7	—1,7
IV	9,5	13,0	+3,5	90,5	87,0	—3,5

The first three samples were purified mixtures of monocyclic and dicyclic aromatic compounds, obtained from mineral oil fractions by chromatography.

The fourth sample contained naphthalene and *m*-xylene. It can be seen on the basis of the results, that the quantity of monocyclic aromatics may be determined even in the presence of a high quantity of dicyclic aromatics. It can be concluded also from the analytical results that in concentrations occurring in natural samples a mean error of about 1 abs.% may be expected.

The error of the analysis is substantially higher than that usual in the near ultraviolet region (2300—4000 Å). This is mainly due to the spectral plate: the errors of the plate are much higher, while the linear part of blackening of the plate is smaller. The high extinction coefficient requires very dilute solutions, *i. e.* dilution in two steps which is an additional source of error.

Table III

S a m p l e	Boiling point limits °C	Refractive index n_D^{20}		Light absorption of		Chromatography of		
		original	free of aromatics	dicyclic	monocyclic	dicyclic	monocyclic	
				aromatics		aromatics		
				% b y w e i g h t				
Mineral oil enriched in aromatics	225—245	1,5098	1,446	8,8 N 9,9 α 10,8 β	29,5	30	29	32
Mineral oil enriched in aromatics	245—256	1,4719	1,446		11,9	16	12	18
Mineral oil from Lovászi	260—275	1,4792	1,448		16,0	15	17	15
Mineral oil	256—280	1,4738	1,452		9,7	13	12	13
Mineral oil from Hahót	250—270	1,4598	1,448		5,0	14	2	23
Mineral oil from Nagylengyel	260—280	1,4550	1,441		3,2	17	1	20

N = naphthalene, α = α -methylnaphthalene, β = β -methylnaphthalene

The analytical process described above was used for the determination of the content of mono- and dicyclic aromatics in mineral fractions. The results are summarized in Table III. This table also contains our data obtained by displacement chromatography (column height: 120 cm; specific surface of silica gel: about 700 m²/g; quantity of silica gel: 150 g; displacing liquid: isopropyl alcohol). Generally the chromatographic method merely yields results of an informative character, especially in the case of low aromatic content and predominance of one of the aromatic components, respectively. In spite of this fact, the proposed way of chromatographic analysis is more precise than the usual ones, because calculations have been made on the basis of the physical constants of monocyclic aromatics employed for the determination of extinction.

The advantage of the method based on the measurement of the light absorption is, that its applicability is independent of the aromatic content and of the relative quantity of mono- and dicyclic aromatics. The time required for one analysis amounts to 2—3 hours, however, this time may be considerably reduced by using up-to-date apparatus.

SUMMARY

A method was evolved for the determination of the content of mono- and dicyclic aromatic compounds in kerosene and gas oil fractions boiling between 180 and 285° C. The quantitative determination of dicyclic aromatic compounds is carried out by measuring the ultraviolet light absorption at 2800 Å or at these and longer wavelengths, whereas monocyclic aromatics are measured at 1950 Å. The monocyclic aromatic compounds required for calibration are prepared from straight run distillates by displacement chromatography. The error of determinations ranges about 1 abs. % for straight run distillates boiling between 180 and 285° C. By the method presented by the author, synthetic samples prepared from kerosene and gas oil fractions were analysed with success.

LITERATURE

1. R. I. CLERC, C. B. KINCANNON, T. P. WIER, JR.: *Anal. Chem.* **22**, 864 (1950).
2. B. I. MAIR, A. I. SWEETMAN, F. D. ROSSINI: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2224 (1949).
3. C. M. MCKINNEY, R. L. HOPKINS: *Anal. Chem.* **26**, 1460 (1954).
4. B. I. MAIR: *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1355 (1950).
5. K. VAN NES, H. A. VAN WESTEN: *Aspects of the Constitution of Mineral Oils* (Elsevier) 1951.
6. U. S. Bureau of Mines; Technical Paper 722, *Composition of Petroleum Properties of Distillates to 600° F* (Washington) 1950.
7. D. D. TUNNICLIFF, R. R. BRATTAIN, L. R. ZUMWALT: *Anal. Chem.* **21**, 890 (1949).
8. D. D. TUNNICLIFF, R. S. RASMUSSEN, M. L. MORSE: *Anal. Chem.* **21**, 895 (1949).
9. R. R. GORDON, H. I. POWEL: *J. Inst. Petr.* **31**, No. 263, 428 (1945).
10. R. T. VAUGHN, A. E. STEARN: *Anal. Chem.* **21**, 1361 (1949).
11. M. S. NORRIS, N. D. COGGESHALL: *Anal. Chem.* **25**, 183 (1953).
12. GY. VARSÁNYI: *Magyar Kém. Foly.* **56**, 47 (1950).
13. N. G. ADAMS, D. M. RICHARDSON: *Anal. Chem.* **25**, 1073 (1953).
14. N. D. COGGESHALL, A. S. GLESSNER, JR.: *Anal. Chem.* **21**, 550 (1949).
15. L. C. JONES, JR., L. W. TAYLOR: *Anal. Chem.* **27**, 228 (1955).
16. J. F. KINDER: *Anal. Chem.* **23**, 1379 (1951).
17. R. A. FRIEDEL, M. ORCHIN: *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds* (Wiley, New York) 1951.
18. A. S. BAILEY, K. C. BRYANT, R. A. HANCOCK, S. H. MORREL, I. C. SMITH: *J. Inst. Petr.* **33**, 503 (1947).
19. *Catalog of Ultraviolet Spectral Data*, Am. Petr. Inst. Res. Proj. **44**, N. B. S. (1949).
20. E. HEILBROMMER, U. FRÖHLICHER, PL. A. PLATTNER: *Helv. Chim. Acta* **32**, 2479 (1949).
21. W. V. MAYNEORD, E. M. F. ROE: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A-158**, No. 895, 634 (1937).
22. H. B. KLEVENS, J. R. PLATT: *J. Chem. Phys.* **17**, 470 (1949).

UNTERSUCHUNG DES GEHALTES AN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN
IN PETROLEUMFRAKTIONEN MITTELS ULTRAVIOLETTES LICHTABSORPTION

T. BÁLINT

(Ungarische Forschungsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Veszprém)

Eingegangen am 19. April 1957

Zusammenfassung

Es wurde vom Verfasser ein Verfahren für die Gehaltsbestimmung von mono- bzw. dicyclischen aromatischen Verbindungen in Petroleumfraktionen von einem Siedepunkt 180—285° C entwickelt. Die quantitative Bestimmung von dicyclischen aromatischen Verbindungen wird durch Messung der ultravioletten Lichtabsorption bei 2800 Å oder noch längeren Wellenlängen ausgeführt, während die monocyclischen aromatischen Verbindungen bei 1950 Å gemessen werden. Im Falle monocyclischer Verbindungen sind auch Kalibrierkurven nötig, die durch Untersuchung von mittels Verdrängungschromatographie erhaltenen natürlichen Petroleumfraktionen verfertigt werden. Der durchschnittliche Fehler der Bestimmungen beträgt ungefähr 1 abs. %, in Abhängigkeit von den in den Petroleumfraktionen herrschenden Konzentrationsumständen. Die Analyse von aus Petroleumfraktionen hergestellten synthetischen Proben wurde mit dieser Methode erfolgreich durchgeführt.

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДЕСТИЛЛАТАХ
КЕРОСИНА, МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т. БАЛИНТ

(Институт нефти и природного газа г. Веспрем)

Поступило 19 апреля 1957 г.

Резюме

Автором выработан метод для определения содержания одно- и двухкольцовых ароматических соединений в фракциях керосина, кипящих между 180—285° C. Количество двухкольцовых ароматических соединений определялось путем измерения поглощения при 2800 Å, либо при более длинных волнах. Определение однокольцовых ароматических соединений осуществляется при 1950 Å. Однокольцовые ароматы, требующиеся для калибрования, получены из фракций естественного керосина путем хроматографии с вытеснением. Точность определения — около одного абсолютного процента, при концентрационных условиях, встречающихся в фракциях керосина. Путем метода, найденного автором, был осуществлен анализ синтетических проб и фракции керосина.

Tibor BÁLINT, Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

BEITRÄGE ZUR LICHTABSORPTION DER NI(II)-KOMPLEXE

Á. KISS, J. CSÁSZÁR und E. HORVÁTH

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 27. April 1957*

Einleitung

Da die Brauchbarkeit der Theorie der Lichtabsorption der auf verschiedene Art gebundenen Komplexe [1—4] mit einer großen Anzahl von Versuchsdaten bestätigt wurde, kann sie auch zur Untersuchung von Spezialfragen herangezogen werden. Diesmal wird der Mechanismus der Lichtabsorption der Ni(II)-Komplexe besprochen, bzw. mit Hilfe der Term aufspaltung werden die Struktur- und Bindungsfragen jener Komplexe behandelt.

1. Struktur- und Bindungsfragen der Komplexe

Im kristallinen Zustand besitzen die Ni(II)-Komplexe planar-tetragonale, tetraedrische und oktaedrische Anordnung ihrer Liganden. Wenn die Komplexe nur eine Art von Liganden mit gleichen Bindungsabständen enthalten, so ist die Symmetrie des elektrostatischen Feldes der Komplexe: D_4 , T_d und O_h (Abb. 1, F. 1—3). Im gelösten Zustand binden die planar-tetragonalen Komplexe entweder zwei dipolartige Lösungsmittelmoleküle oder in der Lösung vorhandene Ionen oder bindungsfähige Moleküle in trans-Stellung (D_{4h} , Abb. 1, F. 4). Wenn die gleichen Liganden in verschiedenen Abständen, d. h. verschieden stark gebunden werden oder der Komplex verschiedene Liganden enthält, so wird in jeder Gruppe die Symmetrie des Potentialfeldes niedriger (Abb. 2 u. 3, F. 5—10). Quantenmechanischen Berechnungen nach [20] sind die planar-tetragonalen Ni(II)-Komplexe stabiler als die tetraedrischen. Somit kann im gelösten Zustand diese Strukturänderung vor sich gehen. Aus diesem Grunde kommen die tetraedrischen Komplexe, laut unseren Beobachtungen, in ihren Lösungen seltener vor.

Wie bei den Pd(II)- und Pt(II)-, so kann auch bei den Ni(II)-Komplexen die Bindungsart elektrovalent oder kovalent bzw. ein Übergangstypus beider Bindungsarten sein. Dies zu entscheiden ist auch eine Aufgabe vorliegender

* Vorgelegt von Á. KISS am 23. März 1956.

Arbeit. Man sollte aber vor Augen halten, daß diese Fragen allein mit Absorptionskurven einwandfrei nicht beantwortet werden können. Zu diesem Zweck müssen auch die Resultate anderer Untersuchungsmethoden herangezogen werden.

Die stabilen, auf elektrovalente oder kovalente Art gebundenen Ni(II)-Chelat-Komplexe [5] bilden sich in sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung. Die kovalenten bzw. elektrovalenten Komplexe sind diamagnetisch bzw. den zwei ungepaarten d-Elektronen entsprechend paramagnetisch. Betreffend der weiteren Einzelheiten sollte der Leser in der Fachliteratur nachschlagen [5, 6].

Wegen ihrer verschiedenen Symmetrieverhältnisse und Bindungsarten, außerdem wegen der größeren Anzahl der Banden *b* sind die Ni(II)-Komplexe zur Untersuchung der Term-aufspaltungsregel besonders geeignet.

Um Wiederholungen betreffend der in der Lichtabsorption der auf verschiedene Art gebundenen Komplexe eine Rolle spielenden Banden *a* bis *g* zu vermeiden, sollte auf früheren Arbeiten hingewiesen werden [1–4].

2. Term-aufspaltung der elektrovalent gebundenen Komplexe

Die möglichen Terme des freien Ni(II)-Ions sind folgende: 3F , 1D , 3P , 1G , 1S . Nach Analyse des Ni III-Spektrums ist der Grundterm 3F [14]. Bei elektrovalenten Komplexen mit normalem Paramagnetismus kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß der Grundterm auch 3F sein wird [12]. Bei O_h und T_d bzw. bei D_4 , D_{4h} und C_{3v} wird dieser Grundterm zwei bzw. vier Banden *b* geben [1, 2]. Bei noch kleinerer Symmetrie des Potentialfeldes (D_{2h} , C_{2v} , C_{2h}) erwarten wir, der maximalen Term-aufspaltung ($2L + 1 = 7$) entsprechend, sechs Banden *b*. Bei den Gruppen mit niedrigerer Symmetrie können die Banden *b* mehr oder weniger verschmolzen auftreten. Durch unsere Versuchsdaten werden diese Folgerungen wie folgt bestätigt (Tab. I).

Beim Hydrat des Ni(II)-Ions (Tab. I, No. 1) erwarten wir bei O_h -Symmetrie zwei Banden *b*, statt dessen haben wir der D_{4h} -Symmetrie entsprechend vier Banden *b* festgestellt [1, 2], jedoch sind die Banden *b* bei 730 und 655 $m\mu$ miteinander stark verschmolzen (Abb. 1, K. 1). Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit den Daten der Röntgen-Untersuchungen [7], nach welchen die in einer Ebene liegenden vier Wassermoleküle näher (1,9 Å) gebunden werden als die beiden übrigen in trans-Stellung (2,15 Å). Diese Bindungsabstände sind also zur Hervorrufung der der D_{4h} -Symmetrie entsprechenden Term-aufspaltung ausreichend. Dieses Verhalten beachtend, kann man, wenn bei Koordinationszahl sechs vier Banden *b* gefunden werden, das Vorhandensein der D_{4h} Symmetrie annehmen.

Infolge der vier Banden *b* sollte auch der Komplex $Ni(NH_3)_6^{2+}$, gegenüber der Auffassung von BJERRUM [8] und BALLHAUSEN [9], die Symmetrie D_{4h}

Tabelle I

No.	Banden <i>b</i>				Banden <i>d</i>		Banden <i>e</i>		BM	
									$\mu_{ber.}$	$\mu_{gef.}$
1.	1150 (0,24)	730 (0,30)	655 (0,26)	396 (0,68)	—	—	—	—	2,83	2,9—3,4 (5)
2.	1650 (0,70)	1010 (0,56)	595 (0,76)	360 (0,94)	—	—	—	—	2,83	3,172 (18)
3.	1610 (0,72)	890 (0,79)	550 (0,71)	345 (0,85)	—	—	—	—	2,83	3,104 (18)
4.	1450 (0,16)	1120 (0,20)	780 (0,54)	425 (0,98)	210 (0,60)	—	—	—	—	—
5.	1600 (0,17)	1150 (0,22)	720 (0,35)	393 (0,71)	216 (3,86)	—	—	—	—	—
6.	1120 (0,81)	835 (0,81)	683 (0,78)	398 (1,14)	214 (4,64)	—	—	—	—	—
7.	1850 (1,42)	1100 (0,67)	640 (0,70)	410 (1,10)	—	—	295 (4,20)	252 (3,46)	2,83	3,2 (17)
8.	1550 (0,60)	980 (0,76)	595 (0,62)	362 (1,02)	—	—	—	—	2,83	3,176 (18)
9.	1110 (0,36)	720 (0,26)	652 (0,37)	397 (0,18)	—	—	—	—	—	—
10.	1140 (0,88)	740 (0,74)	676 (0,94)	380 (1,33)	—	—	—	—	2,83	3,232 (18)
11.	1840 (1,31)	—	—	—	268 (4,04)	—	—	—	0	0 (6,11)
12.	—	—	610 (1,10)	—	—	390 (3,25)	325 (3,75)	255 (4,30)	0	0 (13) 2,3 (13)
13.	—	—	555 (2,00)	—	—	408 (3,45)	335 (3,08)	250 (4,40)	0	0 (13) 0 (13)
14.	—	—	—	—	—	410 (3,06)	320 (3,86)	260 (4,40)	—	—
15.	1720 (2,67)	840 (1,33)	530 (1,54)	400 (2,25)	—	—	295 (4,76)	245 (4,68)	—	—
16.	—	—	—	—	—	—	280 (4,12)	233 (4,04)	—	—
17.	1750 (1,65)	950 (0,62)	580 (0,58)	385 (1,10)	—	—	271 (4,74)	229 (4,74)	—	—
18.	1620 (2,74)	850 (1,18)	540 (1,46)	415 (1,60)	—	—	268 (4,94)	228 (4,93)	2,83	3,093 (15) 3,14 (16)
19.	—	—	—	—	—	—	263 (4,64)	228 (4,64)	—	—

Anmerkungen: No. 1: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; No. 2: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; No. 3: $[\text{NiEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; No. 4: $[\text{NiCl}_6]^{4-}$; No. 5: $[\text{NiBr}_6]^{4-}$; No. 6: $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$; No. 7: $\text{Ni}(\text{Acetylaceton})_2$; No. 8: $\text{Ni}(\text{Glycin})_2$; No. 9: $\text{Ni}(\text{Alanin})_2$; No. 10: $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$; No. 11: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; No. 12: $\text{Ni}(\text{Salicylaldimin})_2$; No. 13: $\text{Ni-Salicylaldehydäthylendiimin}$; No. 14: $\text{Salicylaldehydäthylendiimin}$; No. 15: $[\text{Ni}(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})_3]^{2+}$; No. 16: $\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl}$; No. 17: $[\text{Ni}(\text{o-Phenanthrolin})_2]^{2+}$; No. 18: $[\text{Ni}(\text{o-Phenanthrolin})_3]^{2+}$; No. 19: o-Phenanthrolin .

[] Inflexionsbanden. $\mu_{ber.} = \sqrt{n(n+2)}$ wo n die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen bedeutet. $\mu_{gef.}$ im kristallinen Zustand (No. 7, 11, 12, 13 u. 18), $\mu_{gef.}$ in Pyridin (No. 12 u. 13), $\mu_{gef.}$ im gelösten Zustand (No. 1, 2, 3, 8, 10 u. 18).

besitzen (Tab. I, No. 2, Abb. 1, K. 2). Ähnlich sind die Verhältnisse bei den Ni(II)-Chloro-, Bromo- (Abb. 2, K. 6) und Rhodanato-Komplexen (Tab. I, No. 4, 5 u. 6). Beim $[\text{NiEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Komplex (Abb. 1, K. 3) ist die Symmetrie D_{4h} zu erwarten (Tab. I, No. 3). Auffallend ist aber die C_{3v} -Symmetrie (Abb. 2, F. 8) beim NiEn_3^{2+} -Komplex.

Im Sinne der angeführten Versuchsdaten konnten wir bis jetzt keine einfache Ni(II)-Komplexe mit O_h -Symmetrie finden. Das Fehlen der Symmetrie T_d wurde bereits erklärt [20].

BJERRUM [8] hat die Kurven des hydratisierten Ni(II)-Ions und des Amminkomplexes, außerdem die Zwischenkomplexe ausgemessen und deren Dissozia-

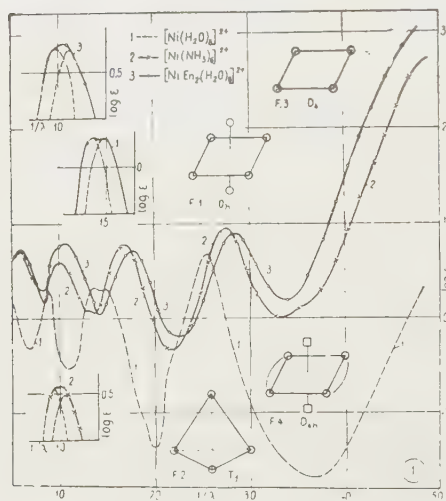


Abb. 1

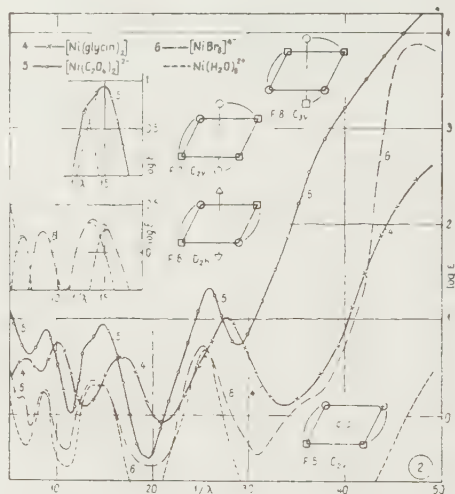


Abb. 2

tionskonstanten berechnet. Wegen der verschiedenen Symmetrie dieser Komplexe wäre das genaue Ausmessen ihrer Absorptionskurven zwischen 2000 und 200 $m\mu$ erwünscht.

Mit annähernden Perturbationsrechnungen hat BALLHAUSEN [9] die Aufspaltung der Terme des Ni(II)-Ions bei O_h -Symmetrie ermittelt. Um das Auftreten von drei Banden b in den bis 1100 $m\mu$ ausgemessenen Kurven erklären zu können, hat er die kurzwelligste Bande b , in der Gegend von 400 $m\mu$, dem Übergang $^3F \rightarrow ^3P$ zugeordnet. Diese Annahme haben HARTMANN und FISCHER-WASELS [12] bestritten. Da aber wegen des durch das Potentialfeld des Komplexes hervorgerufenen STARK-Effektes die Auswahlregeln aufgehoben werden können, ist die angenommene Anregungsart (wegen Konfigurationswechselwirkung der Aufspaltungsprodukten der 3F und 3P -Terme) möglich. Da wir in den bis 2000 $m\mu$ ausgemessenen Kurven der Komplexe vier Banden b gefunden haben, wäre die Annahme von BALLHAUSEN [9] überflüssig. Die Ban-

denanzahl kann nämlich mit der D_{4h} -Symmetrie allgemein erklärt werden (Tab. I). Da aber bei mehreren, später zu besprechenden Komplexen die in der Gegend von $2000\text{ m}\mu$ vorkommende Bande eventuell eine überflüssige Bande b bedeuten könnte, muß man auch mit der erwähnten Anregungsart von BALLHAUSEN [9] rechnen. Zur richtigen Beantwortung dieser Frage müssen die Berechnungen von HARTMANN und FISCHER-WASELS [12] bei den in Frage kommenden Symmetrieverhältnissen (D_{4h} , C_{3v} , C_{2v}) ergänzt werden. Am Abschluß dieser Arbeit (BÁN, GILDE) wird diese Frage eingehender besprochen.

Die Lichtabsorption einiger elektrovalent und kovalent gebundener Ni(II)-Chelat-Komplexen wurde bereits besprochen [3]. Folgende zusammenfassende Ergänzungen sind aber unvermeidlich.

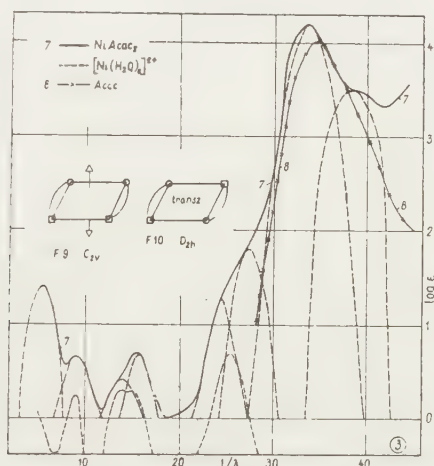


Abb. 3

Die Lichtabsorption mehrerer Ni(II)-Chelat-Komplexe wurde von uns [21] vor der Entwicklung der Term aufspaltungstheorie, mit Feststellung einiger auch jetzt gültiger Behauptungen, untersucht.

Wegen vier Banden b sollte bei $Ni(Phen)_3^{2+}$ und bei $Ni(Bipyridyl)_3$ -Komplexen die C_{3v} -Symmetrie vorliegen (Tab. I, No. 18, 15). Bei den planar-tetragonalen $Ni(Glycin)_2$ (Abb. 2, K. 4), $Ni(Alanin)_2$ und $Ni(Acac)_2$ (Abb. 3, K. 7) ist die Symmetrie des trans-bzw. cis-Isomers D_{2h} bzw. C_{2v} , somit sollten bei beiden Isomeren sechs Banden b vorliegen (Tab. I, No. 8, 1, 7). Beim Acetylaceton-Komplex konnte LEHOTAI durch Analyse der Absorptionskurve [22] die erwarteten sechs Banden b nachweisen. Nach BJERRUM [8] sollte im Überschuß von Äthylendiamin der Komplex $Ni(En)_3^{2+}$ mit O_h -Symmetrie vorliegen. In der Kurve dieser Verbindung hat LEHOTAI, der C_{3v} -Symmetrie entsprechend, vier Banden b gefunden. Bei $[NiEn_2(H_2O)_2]^{2+}$ und bei $[Ni(C_2O_4)_2]^{2-}$ liegt wegen

vier Banden b die D_{4h} -Symmetrie vor (Abb. 2, K. 5). (Tab. I. No. 10). Von den Resultaten seiner Untersuchungen wird LEHOTAI später ausführlicher berichten.

Nach eingehenderen Untersuchungen mehrerer Forscher [24, 25] entstehen die cis- und trans-Isomeren oft nebeneinander und können voneinander eventuell durch wiederholte Umkristallisationen getrennt werden. Außerdem wandelt sich die cis-Form in die stabilere trans-Form teilweise schon während der Aufnahme der Absorptionsskurven um. Wenn das nach den Analysendaten chemisch reine Präparat beide Isomere enthält, bekommt man wegen der verschiedenen Lage der Banden b der beiden Isomere eine beinahe strukturlose Kurve. Dies wurde von uns bereits beobachtet. In vorliegender, zusammenfassenden orientierenden Arbeit können aber Detailfragen nicht eingehender behandelt werden. Um diesen Mangel vorzubeugen, werden die Absorptionsskurven der cis- und trans-Isomere der Komplexe verschiedener Metallionen eingehender untersucht. Nach Abschluß der Versuche kommen wir auf diese Frage noch zurück.

3. Termaufspaltungsfragen der diamagnetischen Komplexe

Nach der Auffassung von SIDGWICK [10] und PAULING [11] bilden sich die planar-tetragonalen kovalenten Ni(II)-Komplexe mit der dsp^2 Bahnhybridisation (D_4). Da nach dieser Theorie das Zentrallion keine ungepaarten d-Elektronen mehr besitzt, kann Grundterm 1S bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes aufgespalten werden. Somit fallen die Banden b aus und es können nur die viel niedrigeren Interkombinationsbanden c auftreten. Somit kann nach der Struktur der Absorptionsskurve diese Bindungsart entschieden werden [1—4]. Durch Untersuchung von Röntgen-Absorptionsskurven wurde die erwähnte Struktur auch bei mehreren Ni(II)-Komplexen unlängst nachgewiesen [23].

Nach den Perturbationsrechnungen von HARTMANN und FISCHER-WASELS [12] kann das diamagnetische Verhalten der planar-tetragonalen Ni(II)-Komplexe auch bei elektrovalenter Bindung derart erklärt werden, daß bei 1,5 Å Bindungsabstand der Liganden, ein Aufspaltungsprodukt des 1G Termes unter jenen des 3F Termes liegt.

Da zwei Erklärungsweisen des diamagnetischen Verhaltens der Ni(II)-Komplexe bestehen, so sollte die Termaufspaltung zum Rate gezogen werden.

Im Sinne des bereits gesagten, kann die echte kovalente Bindung nach SIDGWICK [10] und PAULING [11] durch den Ausfall der Termaufspaltung angezeigt werden [1—4].

Wenn nach der Auffassung von HARTMANN und FISCHER-WASELS [12] die Bindungsart elektrovalent ist, so sollten die Übergänge zwischen den Aufspaltungsprodukten des Grundtermes 1G vor sich gehen. Wegen der größeren Drehimpulsquantenzahl wird aber 1G Term, bei gleicher Symmetrie des Poten-

tialfeldes mehr Aufspaltungsprodukte, als 3F Term geben. Somit kann, mindestens theoretisch, das Vorliegen dieses Falles nach der Anzahl der Banden b entschieden werden. Die Beantwortung dieser Frage versprechen die Verfasser [12] in einer späteren Abhandlung. Bis dahin hat vorliegende Arbeit eine theoretische Bedeutung, da die ältere Auffassung von VAN VLECK [19] durch Perturbationsrechnungen bestätigt werden konnte. Die Frage ist aber aus folgenden Gründen etwas komplizierter.

Im gelösten Zustand können nämlich einige planartetragonale, kristallinisch diamagnetische Ni(II)-Chelat-Komplexe durch Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle in paramagnetische umgewandelt werden [13]. Dies wird durch die Dipolfelder der in trans-Stellung gebundenen zwei Lösungsmittelmoleküle verursacht. Auch im kristallinen Zustand können einige diamagnetische Chelat-Komplexe durch Binden von zwei Pyridinmolekülen in trans-Stellung paramagnetisch gemacht werden [5]. Ob in solchen Fällen im kristallinen Zustand nach SIDGWICK [10] und PAULING [11] eine kovalente Bindung vorliegt und diese in elektrovalente umgewandelt wird, oder ob die Auffassung von HARTMANN und FISCHER-WASELS [12] zutrifft, kann erst durch Aufnahme der Reflexionspektren jener Komplexe entschieden werden. Bis dahin versuchen wir diese Frage mit den in Lösungen ausgeführten Absorptionsmessungen zu beantworten.

Beim planar-tetragonalen Ni(II)-Cyankomplex fällt die Term aufspaltung aus (Tab. I, No. 11). Dementsprechend ist die Absorptionskurve der Verbindung in dem Erscheinungsgebiet der Banden b stark durchlässig. Die bei $1840\text{ m}\mu$ auftretende niedrige Bande kann eintweilen nicht erklärt werden. Die bei 310 , 286 und $268\text{ m}\mu$ auftretenden hohen Banden sollten Elektronenübersprungsbande d und Dissoziationsbande g sein. Somit liegt im Sinne von SIDGWICK [10] und PAULING [11] eine kovalente Bindung vor. Die abweichende Lichtabsorption dieses Komplexes haben wir bereits früher festgestellt. Diese Auffassung bestätigt die Tatsache, daß die Struktur der Kurve auch in Gegenwart von Cyanionen beinahe unverändert bleibt, d. h. daß die kovalente Bindung des Komplexes durch die in trans-Stellung elektrovalent gebundenen zwei Cyanionen nicht geändert wird. Die bei $415\text{ m}\mu$ erscheinende verwischte Bande sollte eine Dissoziationsbande sein.

Auch bei den kovalent gehaltenen [13] planar quadratischen, kristallinisch diamagnetischen Ni(II)-Salicylaldimin und bei Ni(II)-Salicylaldehydäthylendimin Chelat-Komplexen sind die Absorptionskurven in dem Erscheinungsgebiet der Banden b sehr durchlässig (Tab. I, No. 12. u. 13). Somit bleibt die kovalente Bindung sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln unverändert.

Da bei den im kristallinen Zustand diamagnetischen, somit kovalent gehaltenen [5] Ni(II)-Dipyridyl₂ und Ni(II)-o-Phenanthrolin₂ Komplexen (D_4) die Term aufspaltung auftritt, so sollten jene in ihren Lösungen paramagnetisch und auch elektrovalent werden (Tab. I, No. 17). Beim Binden von zwei Lösungs-

mittelmoleküle wird die Symmetrie, bei unveränderter Term aufspaltung, D_{4h} (Abb. 1, F. 4).

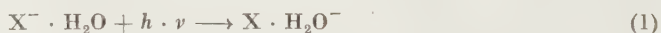
Zur Entscheidung, ob die von uns gefundene Lage der Banden b die theoretisch erwartete ist, können die Berechnungen von HARTMANN und FISCHER-WASELS [12] aus dem Grunde nicht benützt werden, weil der Perturbationsoperator bei Koordinationszahl vier bzw. sechs, anders ausfällt.

Da bei den untersuchten Ni(II)-Komplexen (Tab. I) die Lage der Banden b sehr stark mit der chemischen Zusammensetzung variiert, kann behauptet werden, daß das Anwendungsgebiet der Perturbationsrechnungen ein sehr beschränktes ist. Daher wird eine Ergänzung der Berechnungen von HARTMANN und FISCHER—WASELS [12] geplant [BÁN, GILDE].

4. Erklärung der übrigen Banden der Absorptionskurven

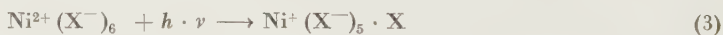
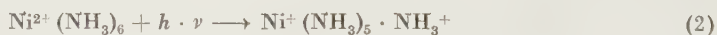
Bei jeder Bindungsart erwarten wir [1—4] das Auftreten der hohen Elektronenübersprungsbanden d (Tab. I).

Die in den besprochenen Komplexen vorkommenden Liganden: Cl^- , CN^- , SCN^- , NH_3 , Äthylendiimin, Alanin und Glykokoll haben bis 200 $\text{m}\mu$ keine Eigenabsorption (Bande e). Der bei diesen Liganden in freiem Zustand in der Gegend von 200 $\text{m}\mu$ vorkommende aufsteigende Ast, bzw. das Bandenmaximum ist folgendem Elektronenübersprung zuzuschreiben:



Bei den Komplexen kann Bande f nur dann zur Geltung kommen, wenn die Liganden in der Lösung im Überschuß vorhanden sind, z. B. bei den Chlorid-, Bromid- und Rhodanidkomplexen (Tab. I, No. 4, 5, u. 6).

Bei den Elektronenübersprungsbanden d werden das Ni(II)-Ion bzw. die Liganden allgemein als Elektronen-Akzeptoren bzw. -Donoren eine Rolle spielen.

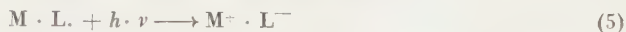


Wegen der Wechselwirkung zwischen Ni(II)-Ion und Liganden werden die Banden d in dem langwelligeren Spektralgebiet liegen, wie bei den nicht gebundenen Liganden (vgl. Gl. 1) die Banden f und e . Dem Elektronenübersprung folgen sekundär photochemische Vorgänge. Bei den Chelat-Komplexen können sie jedoch ausfallen.

Zur Feststellung der Lage der Banden d eignen sich die Komplexe jener Liganden, die nur im kurzwelligeren Ultraviolett absorbieren.

Bei den Komplexen der Liganden mit Eigenabsorption (Acetylaceton, o-Phenanthrolin, Dipyridyl, Salicylaldimin, Salicylaldehydäthylendiimin) treten

auch die Banden *e* auf. Bei solchen Liganden kann aber das angeregte Elektron zu dem Lösungsmittelmolekül überspringen (Bande *f*).



Im Falle der kovalenten Bindung ist auch die Anregung der Bindungselektronen zu erwarten (Banden *g*). Diese können oft in die Dissoziationsbanden übergehen. Die erwähnten Banden sind in Tab. I zusammengestellt.

Bei den diamagnetisch-kovalenten Komplexen kann der Mechanismus ihrer Lichtabsorption mit einer entsprechenden Methode der Molekularbahnen geklärt werden. Solche Berechnungen wurden in Gang gesetzt (BÁN, GILDE).

5. Arbeitsweise

Die untersuchten Komplexe wurden allgemein nach Literaturvorschriften, aus Merckschen analysenreinen Präparaten hergestellt, durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt und analysiert. Die Kurven der Ammin-, Äthylen-diamin-, Chloro-, Bromo- und Rhodanato-Komplexe wurden bei einem großen Überschuß der komplexbildende Liganden ausgemessen.

Die Absorptionskurven wurden mit Beckmann DU Spektralphotometer bei Zimmertemperatur, in 1,0, 0,10 und 0,010 cm langen Küvetten ausgemessen. Die Konzentration der Komplexe variierte zwischen 0,05—0,001 Mol. Bei den Komplexen No. 8—10 wurde zweimal destilliertes Wasser, bei den Komplexen No. 7, 12—19 99%-iges Äthanol als Lösungsmittel benützt.

Da bei mehreren untersuchten Komplexen in der Gegend von 2000 $m\mu$ ein aufsteigender Ast gefunden wurde, dessen Maximum mit dem benützten Beckmann-Apparat nicht ausgemessen werden konnte, bzw. von 1500 $m\mu$ an die Messungsergebnisse nicht genügend genau sind, wäre die genaue Ausmessung der Kurven in den erwähnten Wellgebieten sehr erwünscht.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach unseren vorliegenden Versuchsdaten besitzen die Ni(II)-Komplexe mit Koordinationszahl sechs anstatt O_h allgemein D_{4h} -Symmetrie. Somit erhält man bei Grundterm 3F vier Termaufspaltungsbanden *b*. Wegen Bandenschmelzungen konnten auch bei niedrigerer Symmetrie keine größere Anzahl von Banden *b* festgestellt werden. Mit der Analyse der Absorptionskurven aber ließ sich die maximale Bandenzahl sechs bestimmen. Im gelösten Zustand konnten tetraedrische Komplexe nicht nachgewiesen werden.

Im gelösten Zustand werden gewisse planar-tetragonale, kristallinisch diamagnetische Komplexe durch die Dipolfelder der in trans-Stellung gebundenen zwei Lösungsmittelmoleküle paramagnetisch gemacht. Dementsprechend geben diese vier Termaufspaltungsbanden *b*. Bei den auch im gelösten Zustand diamagnetischen Komplexen fällt die Termaufspaltung aus.

Im gelösten Zustand konnten wir bis jetzt keine diamagnetische elektrovalente Komplexe im Sinne von HARTMANN und FISCHER-WASELS finden.

Schon nach den vorliegenden Versuchsdaten kann festgestellt werden, daß bei den Ni(II)-Komplexen sowohl die kovalente, als auch die elektrovalente Bindungsart vorkommt. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind bei Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen im Gange.

LITERATUR

1. Á. KISS : Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **6**, 37, 77 (1955); Acta Chim. Hung. **10**, 39 (1956).
2. Á. KISS : Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **7**, 367 (1956); Acta Chim. Hung. (im Druck).
3. Á. KISS : Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. (im Druck.); Acta Chim. Hung. (im Druck).
4. Á. KISS : Tagungsber. Chem. Ges. DDR. Hauptjahrestagung (1954); Akad. Verl. (1955) Z. anorg. allg. Chem. **282**, 141 (1955).
5. A. V. MARTEL, M. CALVIN : Chemistry of the metal chelate compounds. (New-York) 1952
6. F. HEIN : Chemische Koordinationslehre (Leipzig) 1950;
S. K. SYRKIN, M. E. DYATRINA : Structure of the molecules (London) 1950;
H. I. EMELIUS und I. S. ANDERSON : Modern aspects of inorganic chemistry. (New-York) 1938.
7. P. L. MUKHERJEE : Z. Krist. **91**, 504 (1935).
8. N. BJERRUM : Metal amine formation. Copenhagen (1941).
9. C. I. BALLHAUSEN : Dan. Mat. Fys. Medd. **29** No 8 (1955); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **75**, 665 (1956).
10. N. V. SIDGWICK : J. Am. Chem. Soc. **53**, 1707, 3225 (1931).
11. L. PAULING : The nature of the chemical bond (New-York) 1939.
12. H. HARTMANN, H. FISCHER-WASELS : Z. physik. Chem. N. **4**, 376 (1955).
13. I. B. WILLIS, D. P. MELLOR : J. Am. Chem. Soc. **69**, 1237 (1947).
14. National Bureau of Standards, Circ. 467. Atomic Energy Levels Washington (1952).
15. F. H. FIELD, W. C. VOSBURGH : J. Am. Chem. Soc. **71**, 2398 (1949).
16. L. CAMBI, L. CAGNESSO, F. TREMELADA : Gaz. Chim. Italica **64**, 767 (1934).
17. L. CAMBI, L. SZEGŐ : Ber. **64**, 2591 (1931).
18. C. D. RUSSEL, G. R. COOPER, W. C. VOSBURGH : J. Am. Chem. Soc. **65**, 1301 (1943).
19. I. H. VAN VLECK : Phys. Rev. **41**, 208 (1932).
20. K. S. PITZER : Quantum chemistry (New-York) 1953. S. 188.
21. Á. KISS, R. SZABÓ : Z. anorg. allg. Chem. **252**, 172 (1943).
22. Á. KISS, K. SÁNDORFY : Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, **2**, 71 (1948).
23. K. BÖKE : Z. physik. Chem. N. F. **10**, 45, 49 (1957).
24. I. LIFSCHITZ, I. G. BOS, K. M. DIJKEMA : Z. anorg. allg. Chem. **242**, 97 (1939).
25. W. KLEMM, K. H. RADDATZ : Z. anorg. allg. Chem. **250**, 207 (1942).

DATA TO THE LIGHT ABSORPTION OF Ni(II) COMPLEXES

Á. KISS, J. CSÁSZÁR und E. HORVÁTH

(Institute of General and Physical Chemistry, University Szeged)

Received April 27, 1957.

Summary

According to experimental data so far obtained, the paramagnetic Ni(II) complexes of coordination number 6 which contain only one type of radical, show a distorted octahedral structure (D_{3h}). Thus, four term cleavage bands appear, corresponding to d^8 electrons and 3F ground term. More separate bands could not be observed even at a lower symmetry, due to superposed bands. However, six bands b were detected by the analysis of curves, which number corresponds to the maximum of term cleavage. Complex of the symmetry O_h and T_d was so far not found in solutions.

Certain planar rectangular (D_4) complexes which are diamagnetic in solid state, convert as solutes into paramagnetic ones under the action of two molecules of solvent bound to one another in opposite positions, or of the power field of the radical into paramagnetic ones and show four bands of term cleavage.

Bands of term cleavage of this type do not appear in the complexes which are of diamagnetic and of covalent bond as solutes.

Diamagnetic Ni(II) complexes of electrovalent bond corresponding to the HARTMANN and FISCHER-WASELS theory so far were not found.

The experimental data so far obtained prove that both covalent and electrovalent bond types occur in Ni(II) complexes. The investigation of the problem with other metal ions, mainly with complexes of Pd(II) and Pt(II) is in progress. The results will be reported later.

ДАННЫЕ К СВЕТОПОГЛОЩЕНИЮ КОМПЛЕКСОВ Ni(II)

А. КИШШ, Й. ЧАСАР и Э. ХОРВАТ

(Институт общей и физической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 27 апреля 1957 г.

Резюме

Согласно полученным авторами до сих пор экспериментальным данным, парамагнитные комплексы Ni(II) с координационным числом шесть и содержащие только одно-родный радикал, построены по искаженному восьмиграннику (D_{4h}). Таким образом, соответственно электрону d^8 и основному терму 3F , они дают 4 полосы расщепления терма. Из-за сливания полос не получается больше отдельных полос даже в случае более низкой симметрии. Однако, с помощью анализа кривой удается обнаружить шесть полос $h\nu$, соответствующих максимальному расщеплению терма. Комплексы, обладающие симметрией O_h и T_d , до сих пор не обнаружены в растворе.

Единичные представители диамагнитных в твердом состоянии и квадратных в плоскости (D_4) комплексов в растворе обнаруживают четыре полосы расщепления терма, так как под влиянием силового поля присоединенных в противоположном положении двух молекул или радикалов растворителя превращаются в парамагнитные.

У комплексов с ковалентной связью, которые и в растворенном состоянии являются диамагнитными, полосы расщепления терма отсутствуют.

До сих пор авторам не удалось обнаружить никелевые(II) комплексы, диамагнитные по пониманию Гартмана и Фишер-Вазельса, но обладающие электро-ковалентной связью.

Уже и на основании полученных авторами до сих пор экспериментальных данных можно установить, что у комплексов Ni(II) встречаются как ковалентные, так и электро-валентные способы связи. Данный вопрос авторы изучают в последующем на комплексах ионов других металлов, в первую очередь на комплексах Pd(II) и Pt(II), и после окончания исследований дадут отчет о новейших своих результатах.

Prof. Dr. Árpád Kiss

József Császár

Erzsébet Horváth

Szeged, Rerrich Béla tér.



CALCIUMBESTIMMUNG IN ANWESENHEIT VON ERIOCHROMROT B ALS INDIKATOR

L. JANKOVITS und L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

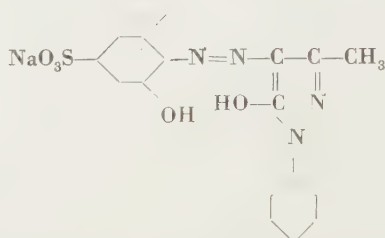
Eingegangen am 13. Mai 1957

Die analytische Anwendung chemischer Reaktionen, die auf Komplexbildung beruhen, bewirkte auf dem Gebiet der volumetrischen Bestimmungsmethoden einen wesentlichen Aufschwung. Ein bedeutender Teil der Kationen und Anionen läßt sich bereits einfach komplexometrisch titrieren. Die komplexometrischen Verfahren sind alle viel rascher und bequemer durchzuführen als die älteren, oft komplizierten Methoden. Die einzige schwache Seite der neuen Bestimmungsverfahren bildet noch zur Zeit das zum Teil ungelöste Indicatorproblem.

Der am häufigsten gebrauchte Indikator ist das von BIEDERMANN und SCHWARZENBACH empfohlene Eriochromschwarz T [1]. Das Murexid eignet sich besonders zur Bestimmung der Calciumionen [2], wurde jedoch von OSTERTAG [3] auch zum Kolorimetrieren gebraucht. Mit Hilfe von Pyrochatechinviolett bestimmt MALÁT [4] ebenfalls die Calciumionen. CRIEGE [5] empfiehlt α -Oxyketon, LIEBHAPSKY und WINSLOX [6] Hydroxyantrachinon als Indikator. Neuerdings empfehlen RUCH und YOE [7] anstatt Eriochromschwarz T 2-Carboxy-2-hydroxy-5-sulfoformazinbenzol zur Endpunktsindikation. Es sind außerdem verschiedene Antrachinonfarbstoffe gebräuchlich, die mit den Kationen einen Lack bilden. Vor kurzem berichtete RUSSEL [8] über ein neues Antrachinonreagens, welches sich ausschließlich zur Bestimmung der Calciumionen eignet.

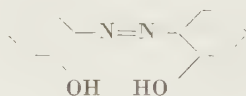
Die meisten von diesen Indikatoren sind nicht genügend spezifisch und ihr Farbumschlag ist oft schwer erkennbar. Eben deshalb bemühen sich viele Forscher neuere, vollkommeneren Indikatoren zu finden. Im Laufe unserer diesbezüglichen Forschungsarbeit untersuchten wir eine Reihe von organischen Farbstoffen und unsere Wahl fiel auf das Eriochromrot B, welches sich zur Endpunktsindikation komplexometrischer Titrations als gut geeignet bewährte. In dieser Mitteilung wünschen wir über die Anwendungsmöglichkeit dieses Farbstoffes bei der komplexometrischen Bestimmung der Ca^{2+} -Ionen zu berichten. Der Farbstoff wurde von WEHBER [10] zur Bestimmung der Zink-, Blei- und Kupferionen bereits angewandt, worüber gleichzeitig mit unserer vorliegenden Arbeit schon berichtet wurde.

Das Eriochromrot B gehört in die Gruppe der Azofarbstoffe (siehe: SCHULTZ Farbstofftabellen Nr 742) und läßt sich durch Kondensation von 1-Amino- β -naphthol-4-sulfonsäure und 1-Phenyl- ϵ -methyl-pyrazolon herstellen. Es ist eine rote, kristallige, wasserlösliche Substanz, mit der Formel:

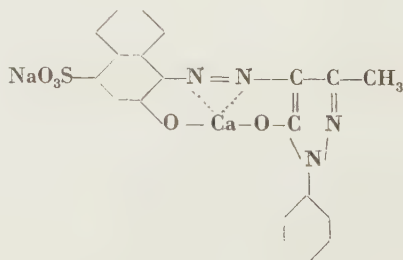


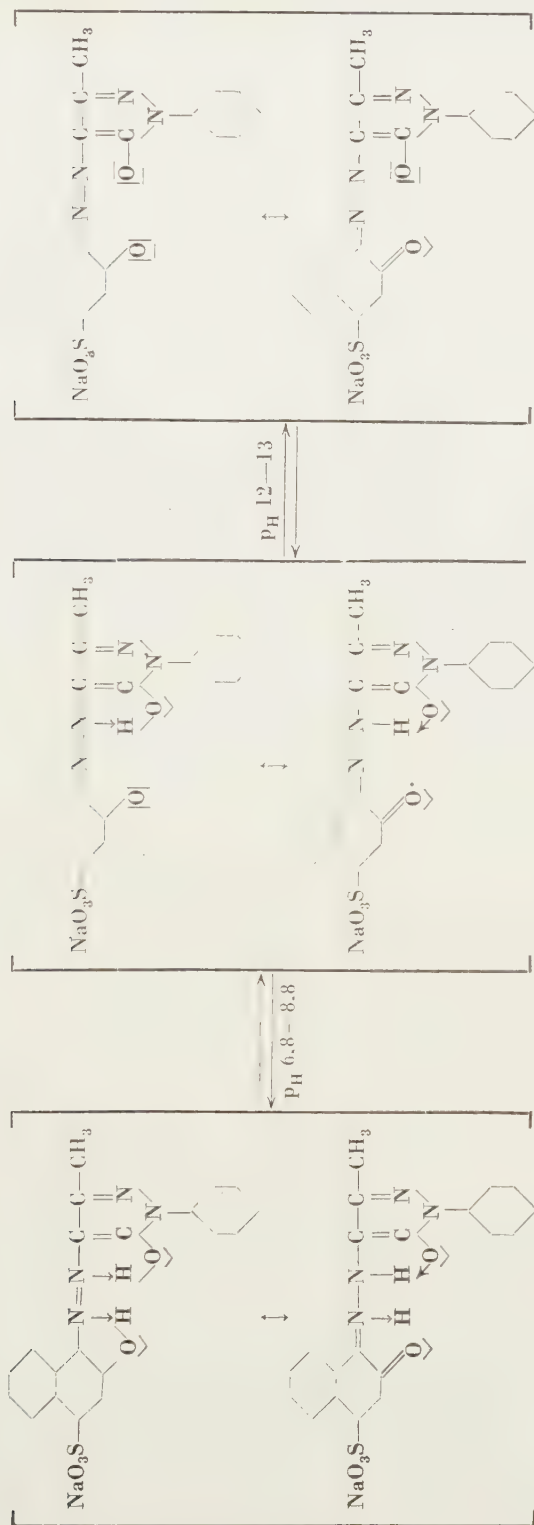
Seine orangenrötliche Lösung ändert sich bei schwacher Alkalisierung auf rot und bei weiterer Alkalisierung auf gelb. Bei den Untersuchungen wurden längs der pH-Skala zwei Umschlagsbereiche beobachtet. Der eine zeigte sich zwischen den pH-Werten 6,8–8,8 wobei der Umschlag von Orangenrot nach Rot und zwischen den pH-Werten 12–13, wobei der Umschlag von Rot nach Gelb erfolgte. (Siehe Abb. 1). Dies läßt sich als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration in Analogie der o-o'-Dioxy-azofarbstoffe [11] folgendermaßen darstellen (siehe S. 165).

Es ist offensichtlich, daß die dissoziierenden Wasserstoffionen aus den phenolischen Hydroxylgruppen stammen und nicht nur an den Sauerstoffatomen, sondern auch an den Stickstoffatomen der Azogruppen gebunden waren. In den Formeln wurde auch die Resonanzgestalt der drei verschiedenen Farbstoff-Formen dargestellt. Azoverbindungen von diesem Typ sind als gute Indikatoren bekannt, da sie eine zur Komplexbildung gut geeignete wirksame Gruppe enthalten:



Sollte die schwach alkalische rote Lösung des Farbstoffes mit Ca^{2+} -Ionen versetzt werden, so ändert sich die rote Farbe auf Ockergelb, da das Metallion mit dem Stickstoffatom der Azogruppe und den phenolischen Hydroxylgruppen eine koordinative Bindung eingeht. Diese Bindung könnte in wäßrigen Lösungen wie folgt dargestellt werden:





Durch Zugabe eines Reagens, mit welchem das Calciumion einen stärkeren Komplex bildet als der Farbstoff, kann das Calciumion aus dem Farbstoff verdrängt und somit die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt werden. Zu diesem Zwecke eignet sich die Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) vorzüglich. Da mit der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) die Komplexbildung in streng stöchiometrischen Verhältnis erfolgt, schien das Eriochromrot B als ein geeigneter Indikator bei der mit ÄDTA durchgeführten komplexometrischen Titration der Ca^{2+} -Ionen. Diese Annahme wurde durch unsere Versuche bewiesen.

Beschreibung der Versuche

Ermittlung des Absorptionsspektrums

Um die geeignetste Farbstofflösung herstellen zu können, wurden aus dem Eriochromrot B wäßrige Lösungen von drei verschiedenen Konzentrationen bereitet:

a) 0,6%-ige Lösung. Die Lösung war dunkel orangenrot, zusammengeschüttelt schäumte sie stark.

b) 0,06%-ige Lösung. Die orangenrote Lösung schäumte viel weniger nach dem Zusammenschütteln als Lösung a.

c) 0,006%-ige Lösung. Bei der hellgelben Lösung bewirkte das Zusammenschütteln nur ein ganz geringes Schäumen.

Die Extinktionswerte aller drei Lösungen wurden bei verschiedenen Wellenlängen gemessen (siehe Tabelle I.).

Tabelle I

Bei Filter	S/43	S/47	S/51	S/53	S/57	S/61
0,0064 %ige Lösung	0,06	0,05	0,04	—	—	—
0,0642 „ „	0,86	0,53	0,16	0,06	0,01	—
0,6422 „ „	6,00	5,60	3,76	2,80	1,44	0,36

Der höchste Extinktionswert wurde unter Anwendung des Filters S/43 beobachtet. Bei diesem Filter ist das Sehfeld viel zu dunkel. Es ist daher zweckmäßiger Filter S/47 anzuwenden. Zu den Messungen bewährte sich die 0,06%-ige Lösung als die geeignetste.

Die Extinktion als Funktion des pH

Die 0,06%-ige Farbstofflösung wurde mit Hilfe von

a) NH_4Cl — NH_4OH (Tab. II.)

b) Borat—Salzsäure (Tab. III.)

c) Borat—Natron (Tab. IV.)

d) verdünnter Salzsäurelösung (Tab. V.)

Tabelle II

pH	E_K	Farbe
6,8	0,54	orangerötlich
6,85	0,54	die Lösung fängt an rötlich zu werden
8,4	0,62	blutrot
9,8	0,64	„
10,5	0,66	„
11,0	0,66	„

Tabelle III

pH	E_K	Farbe
7,2	0,54	rötlich
7,5	0,58	„
8,0	0,60	blutrot
8,5	0,64	„
9,0	0,66	„

Tabelle IV

pH	E_K	Farbe
9,5	0,66	blutrot
10,0	0,68	„
10,5	0,66	„
11,0	0,66	„
12,0	0,66	„

Tabelle V

pH	E_K	Farbe
6,0	0,45	gelb
1,5	0,36	gelb

auf verschiedene pH-Werte eingestellt und die entsprechenden pH-Werte unter Anwendung des pH-Elektrometers Orion—E. M. G. Typ 2612 kontrolliert. Die Extinktionswerte der Lösungen verschiedener pH-Werte wurden im Pulfrich-Photometer gemessen und mitunter die Farbänderungen beobachtet. Die Farbe der ursprünglichen Lösung war orangerot und der pH-Wert der Lösung betrug 6,8. Die verschiedenen Pufferlösungen wurden nach ERDEY-GRÜZ und PROSZT [9] bereitet.

Bei dem Gebrauch aller drei Lösungen wurde beobachtet, daß sich die ursprüngliche orangenrötliche Farbe der Lösung zwischen den pH-Werten 6,8—8,8 auf blutrot ändert, und daß diese Farbe im pH-Intervall zwischen 8,8 bis 12,0 unverändert verbleibt. Sollte der pH-Wert durch Zugabe von Natriumhydroxyd noch erhöht werden, so zeigte sich über pH 12 eine gelbe Farbe, die bei noch höheren pH-Werten in Ockergelb überging. Die mit Hilfe von Natriumhydroxydlösung auf pH 13,0 eingestellte Lösung war ockergelb, bei welcher Farbe die Extinktion zu 0,58 gemessen wurde (siehe Abb. 1).

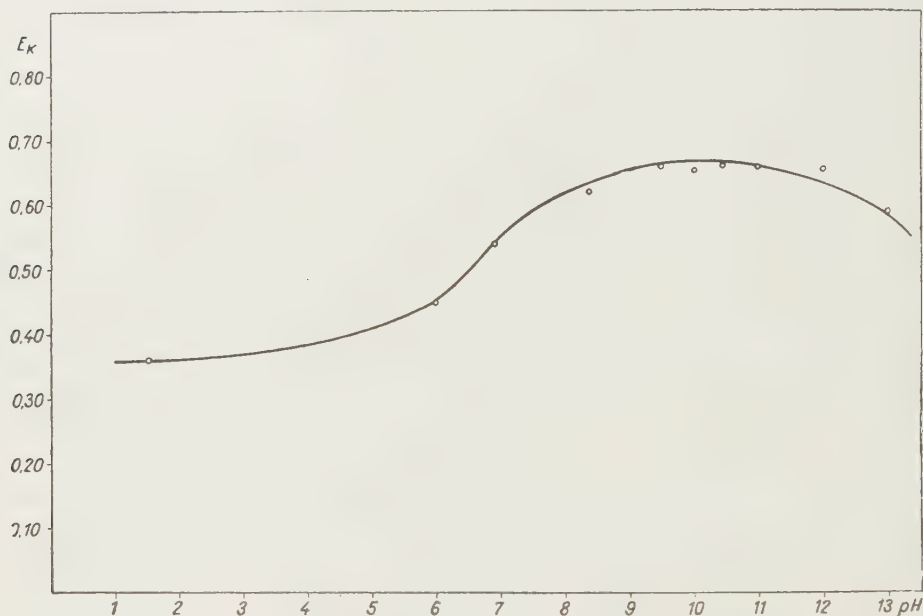


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Extinktion und pH-Wert einer 0,06%igen Lösung von Eriochromrot B Filter S/47

Wie aus unseren Ergebnissen ersichtlich, läßt sich die Titration beim Gebrauch von Eriochromrot B als Indikator bei den pH-Werten zwischen 9 und 10 am vorteilhaftesten durchführen. Zur Einstellung dieser pH-Werte eignen sich sowohl das $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CH}_3\text{Cl}$, als Borat-Natron und Borat-Salzsäure als Pufferlösungen.

Titration von Calciumionen

Zur Titration wurden 0,01 und 0,05m Calciumstammlösungen angewandt. Beide Lösungen wurden unter Anwendung aller drei Pufferlösungen ($\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$, Borat-Natron und Borat-Salzsäure) titriert. Die 0,01m Calciumstammlösung wurde mit 0,01m ÄDTA-Lösung, die 0,05m Calciumlösung mit 0,05m

ÄDTA-Lösung titriert. Als Indikator wurde in jedem Fall die 0,6%ige Lösung von Eriochromrot B herangezogen, wovon zu jeder einzelnen Titration 0,5ml verbraucht wurden. Von den Pufferlösungen wurden zu je einer Titration 3—5ml verwendet. Die Pufferlösungen wurden derart ausgewählt, daß der pH-Wert im Falle von NH_4OH — NH_4Cl 10,2, im Falle von Borat-Natron 9,5 und bei Borat-Salzsäure 9,0 betrug.

Bereitung der Calciumstammlösung: 5,00 g Calciumcarbonat p. a. wurden in einem geringen Überschuß von 1n Salzsäurelösung gelöst. Zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit dest. Wasser aufgenommen. Diese Masse wurde sodann in einen 1000ml Meßkolben gebracht und nach vollständigem Abkühlen mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Titer der Lösung wurde aus dem entnommenen, 100ml umfassenden Teilen der Lösung gravimetrisch und komplexometrisch in Anwesenheit von Murexid als Indikator bestimmt. Die 0,01m Calciumstammlösung wurde durch entsprechende Verdünnung der 0,05m Lösung bereitet. Der Faktor der 0,01m Calciumstammlösung betrug 1,031, der der 0,05m Lösung 1,046.

Bereitung der ÄDTA-Maßlösung: 18,605 g Komplexon III wurden in etwa 800ml dest. Wasser gelöst. Die Lösung wurde genau auf 1000ml aufgefüllt. Die 0,01m Lösung wurde durch entsprechendes Verdünnen bereitet. Der Titer der Lösungen wurde mit Hilfe von Zink- bzw. Wismutsalz [12] kontrolliert. Der Faktor der 0,01m ÄDTA-Lösung betrug 0,9928, der der 0,05m Lösung 0,9640.

Zur *Bereitung der Indikatorlösung* wurden 0,6 g Eriochromrot B Farbstoff in 100ml dest. Wasser gelöst.

Bereitung der Pufferlösungen:

a) NH_4OH — NH_4Cl -Puffer: 35ml 25%iges NH_4OH und 5,4 g NH_4Cl wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst.

b) Borat-Natron-Puffer: 12,404 g Borsäure und 100ml 1n Natriumhydroxydlösung wurden auf 1000ml aufgefüllt. 82ml dieser Lösung wurden mit 18ml 0,1n kohlenstofffreier Natriumhydroxydlösung versetzt.

c) Borat-Salzsäure-Puffer: 48ml der unter b) beschriebenen natriumhydroxydhaltigen Borsäurelösung wurden mit 16ml 0,1n Salzsäurelösung versetzt.

Arbeitsvorschrift: Die zu titrierende Calciumlösung wird in einen Titrierkolben pipettiert und sodann mit 2—3 ml Pufferlösung und 0,5ml Indikatorlösung versetzt. Die so vorbereitete Lösung wird mit ÄDTA-Maßlösung solange titriert, bis die gelbe Farbe der Lösung nach Rot umschlägt. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß langsam titriert werden; nach Zugabe jedes einzigen Tropfens der ÄDTA-Lösung muß die zu titrierende Lösung 20—30 Sekunden durchgeschüttelt werden. Die Titrationsergebnisse der 0,01m Calciumstammlösung sind

unter Anwendung des Puffers $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ in Tab. VI,
 unter Anwendung des Puffers Borat-Natron in Tab. VII,
 unter Anwendung des Puffers Borat-Salzsäure in Tab. VIII,
 während die Meßergebnisse der 0,05 m Calciumlösung
 unter Anwendung des Puffers $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ in Tab. IX,
 unter Anwendung des Puffers Borat-Natron in Tab. X,
 unter Anwendung des Puffers Borat-Salzsäure in Tab. XI,
 zusammengestellt

Tabelle VI

Einwaage 0,01m Ca^{2+} -lsg ml	Ca^{2+} -gehalt in Milliäqui- valenten	Verbrauch an 0,01m ÄDTA ml	ÄDTA-gehalt in Milliäqui- valenten	Abweichung in Milliäqui- valenten Ca^{2+}
5	0,1032	5,18	0,1028	—0,0004
10	0,2062	10,40	0,2064	—0,0002
15	0,3094	15,56	0,3088	—0,0006
20	0,4124	20,76	0,4122	—0,0002
25	0,5156	25,85	0,5430	—0,0026
50	1,0310	51,70	1,0260	—0,0050

Tabelle VII

Einwaage 0,01m Ca^{2+} -lsg ml	Ca^{2+} -gehalt in Milliäqui- valenten	Verbrauch an 0,01m ÄDTA ml	ÄDTA-gehalt in Milliäqui- valenten	Abweichung in Milliäqui- valenten Ca^{2+}
5	0,1032	5,28	0,1046	+0,0014
10	0,2062	10,41	0,2066	+0,0004
15	0,3094	15,50	0,3076	—0,0018
20	0,4124	20,77	0,4122	—0,0002
25	0,5156	25,82	0,5124	—0,0032
50	1,0310	51,78	1,0276	—0,0034

Tabelle VIII

Einwaage 0,01m Ca^{2+} -lsg ml	Ca^{2+} -gehalt in Milliäqui- valenten	Verbrauch an 0,01m ÄDTA ml	ÄDTA-gehalt in Milliäqui- valenten	Abweichung in Milliäqui- valenten Ca^{2+}
5	0,1032	5,26	0,1044	+0,0012
10	0,2062	10,38	0,2060	—0,0002
15	0,3094	15,48	0,3062	—0,0022
20	0,4124	20,82	0,4132	+0,0008
25	0,5156	25,90	0,5140	—0,0016
50	1,0310	51,86	1,0292	—0,0018

Tabelle IX

Einwaage 0,05m Ca^{2+} -lsg ml	Ca^{2+} -gehalt in Milliäqui- valenten	Verbrauch an 0,05m ÄDTA ml	ÄDTA-gehalt in Milliäqui- valenten	Abweichung in Milliäqui- valenten Ca^{2+}
5	0,523	5,34	0,517	—0,006
10	1,046	10,68	1,030	—0,016
15	1,564	16,40	0,583	+0,014
20	2,092	21,70	2,092	0,000
25	2,615	27,38	2,640	+0,025
50	5,230	54,56	5,261	+0,031

Tabelle X

Einwaage 0,05m Ca^{2+} -lsg ml	Ca^{2+} -gehalt in Milliäqui- valenten	Verbrauch an 0,05m ÄDTA ml	ÄDTA-gehalt in Milliäqui- valenten	Abweichung in Milliäqui- valenten Ca^{2+}
5	0,523	5,50	5,532	+0,009
10	1,046	10,72	1,034	—0,012
15	1,569	16,38	1,579	+0,010
20	2,092	21,86	2,107	+0,015
25	2,615	27,02	2,605	—0,010
50	5,230	53,30	5,139	—0,091

Tabelle XI

Einwaage 0,05m Ca^{2+} -lsg ml	Ca^{2+} -gehalt in Milliäqui- valenten	Verbrauch an 0,05m ÄDTA ml	ÄDTA-gehalt in Milliäqui- valenten	Abweichung in Milliäqui- valenten Ca^{2+}
5	0,523	5,39	0,517	—0,006
10	1,046	10,68	1,030	—0,016
15	1,569	16,00	1,579	+0,010
20	2,092	21,88	2,110	+0,018
25	2,615	27,10	2,613	—0,002
50	5,230	53,96	5,202	—0,008

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, können die Calciumionen in Anwesenheit von Eriochromrot B als Indikator mit ungefähr derselben Genauigkeit titriert werden, wie bei dem Gebrauch von Eriochromschwarz T oder einem anderen Indikator. Da im Endpunkt der vom Gelb nach Blutrot erfolgende Farbumschlag mit dem Auge nicht so gut erfaßbar ist als der beim Gebrauch von Eriochromschwarz erfolgende Farbumschlag von Weinrot nach Blau, läßt sich der

Äquivalenzpunkt im Falle von 0,01m Lösungen mit einer Genauigkeit von innerhalb 2—3 Tropfen und in Falle von 0,05m Lösungen mit einer Genauigkeit von innerhalb 1—2 Tropfen bestimmen.

Einfluß fremder Ionen

Wie aus der Strukturformel des Farbstoffes Eriochromrot B zu erwarten war, bildet diese Verbindung mit den meisten Kationen einen Komplex. Diejenigen Azoverbindungen, bei denen sich in der Nähe der Azogruppe zwei Hydroxylgruppen befinden, sind alle starke Komplexbildner. Diese Komplexbildungsfähigkeit bezieht sich selbstverständlich nicht nur auf ein gewisses Kation. Wie das Eriochromschwarz T, bildet auch das Eriochromrot B mit einer bedeutenden Zahl der Kationen einen Komplex, und dieser Vorgang ist wegen der besprochenen Resonanzerscheinungen mit Farbänderungen verbunden.

Tabelle XII

Kationen	Reaktion	Farbänderung
Ba	+	von Rot nach Gelb
Sr	+	"
Mg	+	"
Fe(II)	+	"
Fe(III)	+	"
Co	+	"
Ni	+	"
Cr	+	"
Al	+	"
Zn	+	"
Cu	+	"
Pb	+	"
Cd	+	"
Mn	+	"
Bi	+	"

Das Komplexbildungsvermögen der einzelnen Metallionen wurde derart untersucht, daß einige ml der 0,06%igen Eriochromrot B-Lösung mit 1—2 Tropfen der 0,01m Kationenlösung versetzt wurden (Tab. XII.).

ZUSAMMENFASSUNG

Der Farbstoff »Eriochromrot B« wurde zur Endpunktindikation komplexometrischer Titrationen als gut geeignet gefunden. Die Verbindung gehört in die Gruppe der Dioxyazofarbstoffe und bildet mit einer bedeutenden Zahl der Kationen einen Komplex. Der Komplex kommt zwischen der Azogruppe und den Hydroxylgruppen zustande und seine Bildung ist mit starker Farbänderung verbunden. Unter Anwendung geeigneter Pufferlösungen bewährte sich diese Komplexbildung zur Endpunktsanzeige von mit ADTA-Lösung durchgeführten Titrationen der Metallionen als gut geeignet. Es wird über das Bestimmungsverfahren der 0,01 und 0,05m Calciumlösungen ausführlich berichtet.

LITERATUR

1. W. BIEDERMANN, G. SCHWARZENBACH: *Chimia* **2**, 56 (1948).
2. G. SCHWARZENBACH, H. GYSLING: *Helv. Chim. Acta* **32**, 1314 (1949).
3. H. OSTERTAG: *Compt. rend.* **231**, 1304 (1950).
4. M. MALAT, V. SÜK, A. JENICKOVA: *Chem. Listy* **48**, 663 (1954).
5. R. CRIEGE: *Ann.* **564**, 1 (1940).
6. H. A. LIEBHAFSKY, E. H. WINSLOW: *Journ. Am. Chem. Soc.* **60**, 1776 (1938).
7. R. M. RUCH, T. H. YOE: *Anal. Chem.* **26**, 1345 (1955).
8. H. RUSSEL: *Nature* **175**, 301 (1955).
9. T. ERDEY-GRÜZ, J. PROSZT: *Fizikai kémiai praktikum (Budapest)* 1950, 272, 444 (ungarisch).
10. P. WEHBER: *Z. anal. Chem.* **153**, 253 (1956).
11. G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN: *Helv. Chim. Acta* **31**, 678 (1948).
12. G. RÁDY, L. ERDEY: *Z. anal. Chem.* **152**, 254 (1956).

TITRATION OF CALCIUM WITH THE USE OF ERIOCHROMERED B AS INDICATOR

L. JANKOVITS and L. ERDEY

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received May 13, 1957

Summary

The »Eriochromered B« dye proved suitable for indicating the end point of complexometric titrations. This compound belongs to the group of dioxy-azo dyes, forming complexes with the majority of cations. The complex compound forms between the azo-group and the hydroxyl groups, its existence being linked to marked colour changes. When adequate buffer substances are present, the formation of complex compounds is suited to indicate the end point at the titrimetric determination of various metal ions with the use of ethylenediamine tetraacetate. The technique of titration of calcium solutions of 0,01 and 0,05 mole is described in detail.

ТИТРОВАНИЕ КАЛЬЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРА «ЭРИОХРОМРОТ Б»

Л. ЯНКОВИЧ и Л. ЭРДЕИ

(Институт общей химии Технического университета, г. Будапешт)

Поступило 13 мая 1957 г.

Резюме

Авторы обнаружили, что красящее вещество »Эриохромрот Б« является подходящим для определения конечной точки комплексометрических титрований. Данное соединение принадлежит к группе диоксиазо-красителей и образует комплекс с значи-

тельным числом катионов. Комплекс образуется между азогруппой и гидроксильными группировками, и его образование связано с резким изменением окраски. В случае применения соответствующего буфера образование комплекса является подходящим для определения конечной точки при объемном определении ионов металла с помощью ЭДТА. В работе приводится детальное описание определения кальциевых растворов концентрацией 0,01 и 0,05 моль.

László JANKOVITS
Prof. Dr. László ERDEY } Budapest, XI. Gellért tér 4.

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DES CHLORAMPHENICOLS, V.* ÜBER THREO- β -p-NITROPHENYLSEKIN

A. HAJÓS und J. KOLLONITSCH

(Laboratorium des Forschungsinstitutes für die pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 27. Mai 1957**

In der einschlägigen Literatur erschienen mehrere Mitteilungen und Patente über die Herstellung des threo- β -p-Nitrophenylserins [1], der threo- β -p-Nitrophenylserinester [2] und aus diesen über die Herstellung der entsprechenden threo- β -p-Nitrophenylserinole [3] und deren N-Dichloracetyl-Abkömmlinge [4] [z. B. Chloramphenicol (XV)]. Die Ester wurden im allgemeinen mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, aber aus den Reaktionsgemischen konnte kein kristallines Produkt isoliert werden, sondern es wurde, insofern der reduzierte Ester vorher nicht dichloracetyliert war, in den Dichloracetyl-Abkömmling umgestaltet und das gebildete Chloramphenicol durch seine bakteriostatische Wirkung nachgewiesen. In vorliegender Arbeit werden unsere einschlägigen Resultate mitgeteilt. Die Reduktionen, welche mit Lithiumborhydrid ausgeführt wurden, gaben gut definierte, kristalline Endprodukte. Bei einem Teil der Versuche wurden die entsprechenden threo- β -p-Nitrophenylserin-Abkömmlinge noch vor der Reduktion in die optischen Antipoden gespalten.

Das zu den Versuchen nötige N-Acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin (IV) wurde aus threo- β -Phenylserinäthylester-hydrochlorid (I) mit zwei verschiedenen Methoden hergestellt. Zuerst wurde I mit Acetylchlorid in O-Acetyl-threo- β -phenylserinäthylester-hydrochlorid (II-Hydrochlorid) umgestaltet, und danach mit Salpetersäure nitriert. Das gebildete O-Acetyl-threo- β -nitrophenylserinäthylester (VIII)-nitrat wurde nicht isoliert, sondern *in situ* mit Natriumbicarbonat in das N-Acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin-äthylester umgelagert. Das reine p-Isomer (III) kann durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol hergestellt werden. Aus diesem wurde durch Verseifen mit 1 Mol. Natronlauge das N-Acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin (IV) bereitet.

Mit der anderen Methode wurde zuerst aus I mit Essigsäureanhydrid O—N-Diacetyl-threo- β -phenylserin-äthylester (V) hergestellt. Bei der Reaktion hat sich Acetylchlorid entwickelt. V wurde nitriert und das gebildete O—N-Diacetyl-threo- β -p-nitrophenylserin-äthylester (VI) zu threo- β -p-Nitrophenyl-

* IV. Mitteilung: Acta Chim. Hung. 10, 239 (1956).

** Vorgelegt von L. VARCHA am 18. Mai 1957.

serin (VII) verseift. Von den letzten Schritten sind gewisse unvollkommene Literaturangaben vorhanden [5]. Das gewünschte N-Acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin (IV) wurde mit der Methode von SCHOTTEN—BAUMANN hergestellt.

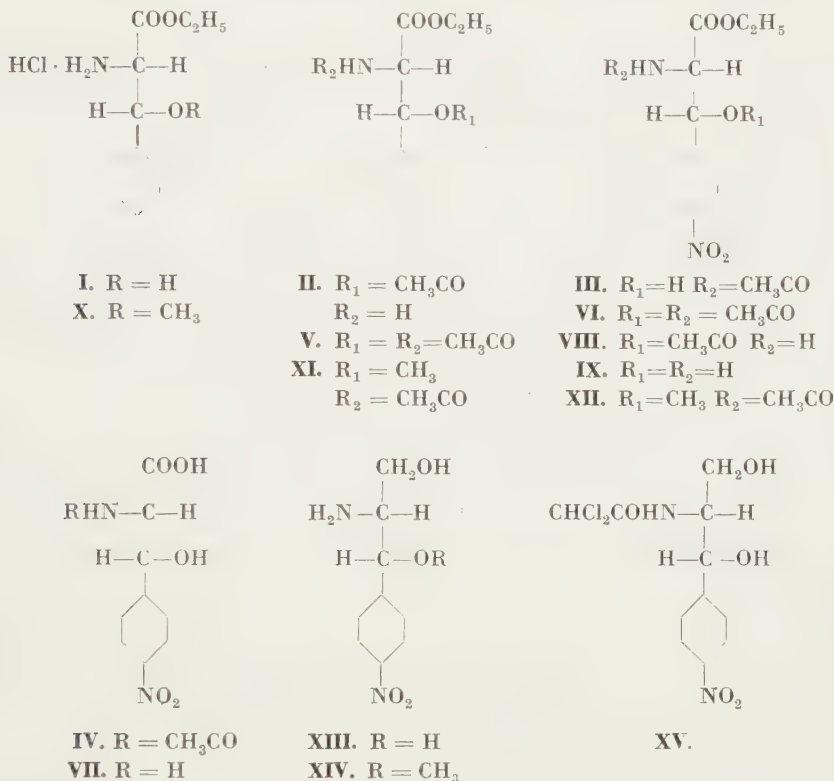
IV konnte mit Brucin bei einer Ausbeute von 90% in die optischen Antipoden gespalten werden (nach der Beendigung unserer Arbeit wurde ein französisches Patent bekannt gemacht [6], in dem eine ähnliche Methode mitgeteilt wird). Wie es sich später herausstellte, besaß das rechts drehende Isomere (N-Acetyl- $L_s(+)$ -threo- β -p-nitrophenylserin, L_s -IV)*, welches das schlechter lösliche Brucinsalz gab, die dem Chloramphenicol entsprechende Konfiguration. Aus L_s -IV kann auf 2 Wegen das gewünschte $D_g(-)$ -threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol (XIII) hergestellt werden. L_s -IV kann unmittelbar mit alkoholischer Salzsäure in N-Acetyl- $L_s(+)$ -threo- β -p-nitrophenylserin-äthylester (L_s -III) übergeführt werden, aus welchem nach der Reduktion mit Lithiumborhydrid das gewünschte XIII erhaltbar ist. Andererseits kann L_s -IV mit wäßriger Salzsäure zu $L_s(-)$ -threo- β -p-Nitrophenylserin (L_s -VII) verseift werden, aus welchem $L_s(+)$ -threo- β -p-Nitrophenylserin-äthylester (IX) hergestellt werden kann. Letzteres gab nach Reduktion mit Lithiumborhydrid das gewünschte XIII, welches sich in jeder Hinsicht mit auf anderem Wege hergestelltem [7, 8] XIII als identisch erwies. Dieses gab nach [7] dichloracetyliert Chloramphenicol (XV).

Mit einer ähnlichen Methode wurde das von uns früher hergestellte [8] O-Methyl-threo- β -phenylserin-äthylester-hydrochlorid (X) zum O-Methyl-N-acetyl-threo- β -phenylserin-äthylester (XI) acetyliert, danach zu O-Methyl-N-acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin-äthylester (XII) nitriert, welches mit Lithiumborhydrid reduziert wurde. Das gebildete threo-1-p-Nitrophenyl-1-methoxy-2-amino-propanol-3 (XIV) erwies sich als identisch mit auf anderem Wege [8] hergestelltem Material.

Da nach VOGLER [9] die Konfiguration des $L_s(-)$ -threo- β -Phenylserins mit der Konfiguration des $L_s(-)$ -Threonins identisch ist, wurde mit obiger Arbeit ein neuer stereochemischer Zusammenhang zwischen dem Chloramphenicol und den natürlichen Aminosäuren ausgebaut.

ISTVÁN TÓTH danken wir für die technische Hilfe und Frl. Dr. LENKE SZABÓ für die Mikroanalysen.

* s und g beziehen sich auf die Serin bzw. Glycerinaldehyd Konfiguration [siehe III. Mitteilung: Acta Chim. Hung. 8, 271 (1955)]. Die optisch aktive Modifikation der Verbindung, deren racemische Form im Text vorkommt, wurde neben der Nummer der Formel auch separat gekennzeichnet.



Beschreibung der Versuche

O-Acetyl-threo-β-phenylserin-äthylester-(II)-hydrochlorid

20 g threo-β-Phenylserin-äthylester-hydrochlorid (I) wurden mit einem Gemisch von 50 ml Essigsäure und 30 ml Acetylchlorid 1 Stunde hindurch bei 50° gehalten und hernach das Reaktionsgemisch in Vakuum zur Trockne verdampft. Der kristalline Rückstand wurde mit Äther abgesaugt. Ausbeute 18,2 g (78%), Schmp.: 168–170° (Zersetzung). Aus der Mutterlauge schieden weitere 3 g aus. Schmp.: 160–162° (Zersetzung).

C₁₃H₁₈O₄NCl (287,5). Ber. N 4,87; Cl 12,35. Gef. N 4,85; Cl 12,60%.

N-Acetyl-threo-β-p-nitrophenylserin-äthylester (III)

12 g II-Hydrochlorid wurden innerhalb 15 Minuten bei –15° in 48 ml konz. Salpetersäure unter Rühren eingestreut, danach 30 Minuten bei –10° nachgerührt. Das Gemisch wurde auf 300 g Eis gegossen, und zu der entstandenen klaren Lösung 75 g Natriumbicarbonat gegeben. Unter Brausen schied ein gelbes Öl aus, das langsam kristallisierte. Ausbeute 11,33 g, Schmp.: 152–162°. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp.: 181–182°.

C₁₃H₁₆O₆N₂ (296). Ber. N 9,46. Gef. N 9,45%.

N-Acetyl-threo-β-p-nitrophenylserin (IV)

5 g III wurden mit 19 ml n Natronlauge unter Umschwänken 15 Minuten am siedenden Wasserbade erwärmt, die Lösung filtriert, und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 3,94 g (87,5%), Schmp.: 204–205° (Zersetzung).

C₁₁H₁₂O₆N₂ (268). Ber. C 49,25; H 4,48; N 10,45. Gef. C 49,25; H 4,55; N 10,46%.

O-N-Diacetyl-threo- β -phenylserin-äthylester (V)

50 g **I** wurden mit 200 ml Essigsäureanhydrid 1 Stunde hindurch am Ölbad von 140° im Sieden gehalten. Inzwischen entwich Acetylchlorid durch dem Kühler. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in 500 ml Wasser gegossen, die ausgeschiedenen weißen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und noch naß aus 120 ml Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 44,13 g, Schmp.: 173–174°.

$C_{15}H_{19}O_5N$ (293). Ber. N 4,78. Gef. N 4,83%.

O-N-Diacetyl-threo- β -p-nitrophenylserin-äthylester (VI)

20 g **IV** wurden in 40 Minuten bei –10° unter Rühren in 80 ml konz. Salpetersäure eingestreut, das Gemisch 30 Minuten bei –10° nachgerührt und die klare Lösung auf die Mischung von 500 g Eis und 101 g Natriumbicarbonat gegossen. Es sind 19,99 g weiße Kristalle ausgeschieden, Schmp.: 115–116°. Aus dem Gemisch von 50 ml Wasser und 25 ml Alkohol umkristallisiert: Ausbeute 19,26 g (83,5%), Schmp.: 121–123°.

$C_{15}H_{18}O_7N_2$ (338) Ber. N 8,28. Gef. N 8,33%.

Threo- β -p-nitrophenylserin (VII)

20 g **VI** wurden mit 100 ml 2n Salzsäure 8 Stunden am siedenden Wasserbade erwärmt, die gebildete klare Lösung mit 0,2 g Knochenkohle geklärt und danach in Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde in 20 ml Wasser gelöst und mit 18 g Natriumacetat neutralisiert. Rohprodukt 10,9 g, Schmp.: 160–165° (Zersetzung). Es wurde in 20 ml 2n Salzsäure gelöst, noch einmal geklärt und mit 5 g Natriumacetat versetzt. Es fielen 8,29 g (62%) Kristalle aus, Schmp.: 184–185° (Zersetzung).

$C_9H_{10}O_5N_2$ (226). Ber. N 12,39. Gef. N 12,28%.

N-Acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin (IV)

0,38 g **VII** wurden in 1,9 ml n Natronlauge gelöst, danach unter Eiskühlung innerhalb 15 Minuten mit 0,38 ml Essigsäureanhydrid geschüttelt. Aus der Lösung fielen nach Ansäuern mit Salzsäure 0,38 g Kristalle aus, Schmp.: 203–205° (Zersetzung). Diese wurden in 3 ml 10%-iger Natriumbicarbonatlösung gelöst, mit 0,04 g Knochenkohle geklärt, und mit Salzsäure angesäuert. Ausbeute des Reinproduktes 0,3 g (66,5%), Schmp.: 209–210°.

$C_{11}H_{12}O_6N_2$ (268). Ber. N 10,45. Gef. N 10,45%.

Brucinsalz des N-Acetyl- L_3 (+)-threo- β -p-nitrophenylserins

8,48 g **IV** und 12,4 g wasserfreies Brucin wurden in 216 ml Methanol am siedenden Wasserbade gelöst und die entstandene klare Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach kurzem Stehen schied das Brucinsalz von L_3 (+)-**IV** aus. Ausbeute 9,16 g (87,5%), Schmp.: 235–236° (Zersetzung). (α_D : + 8° ($c = 1$, in 80%igem wäßrigem Methanol).)

Brucinsalz des N-Acetyl- D_5 (–)-threo- β -p-nitrophenylserins

Die Mutterlauge des L_3 (+)-Brucinsalzes wurde im Vakuum eingedampft, der ölige Rückstand (14,34 g) aus 20 ml Methanol kristallisiert. Ausbeute: 10,25 g (76%), Schmp.: 126–127° (Zersetzung). (α_D : + 26° ($c = 1$, in 80%igem wäßrigem Methanol).)

N-Acetyl- L_3 (+)-threo- β -p-nitrophenylserin (L_3 -IV)

8,48 g L_3 -**IV**-Brucinsalz wurden mit 32 ml 0,5n Natronlauge bei Zimmertemperatur gerührt. Die Substanz ging zuerst in Lösung und danach schied Brucin aus. Letzteres wurde abgesaugt: 4,93 g (98%), Schmp.: 177–178°. Die Mutterlauge wurde mit 1,6 ml konz. Salzsäure angesäuert. Es schieden weiße Kristalle aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 2,85 g (84%), Schmp.: 191–192° (Zersetzung). (α_D : + 43° ($c = 2$, in 0,1n Natronlauge).)

$C_{11}H_{12}O_6N_2$ (268). Ber. C 49,25; H 4,48; N 10,45. Gef. C 49,50; H 4,42; N 10,12%.

N-Acetyl- D_5 (–)-threo- β -p-nitrophenylserin (D_5 -IV)

1 g D_5 -**IV**-Brucinsalz wurde wie oben mit 4 ml 0,5n Natronlauge versetzt. Es fielen 0,5 g Brucin aus, Schmp.: 177–178°. Die Mutterlauge wurde mit 0,4 ml 5n Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 0,2 g, Schmp.: 190–191° (Zersetzung). (α_D : –43° ($c = 2$, in 0,1n Natronlauge).)

N-Acetyl-L₅(+)-threo-β-p-nitrophenylserin-äthylester (L₅-III)

30 ml abs. Alkohol wurden bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt, danach mit 1,24 g L₅-IV versetzt und bei -10° 1 Stunde hindurch Salzsäuregas eingeleitet. Die entstandene klare Lösung wurde im Vakuum unter 20° eingedampft, der ölige Rückstand aus 7 ml Wasser kristallisiert. Ausbeute 1,14 g (83%), Schmp.: 124–125°. (α)_D: + 28° (c = 1, in Alkohol.)

C₁₃H₁₆O₆N₂ (296). Ber. N 9,46. Gef. N 9,47%.

L₅(-)-threo-β-p-Nitrophenylserin (L₅-VII)

1 g L₅-IV wurde mit 5 ml 2n Salzsäure 1 Stunde am siedenden Wasserbade erwärmt, die entstandene Lösung mit 0,1 g Knochentkohle geklärt und danach mit 2 g Natriumacetat versetzt. Es fielen nadelige Kristalle aus. Ausbeute 0,47 g (56%), Schmp.: 203–204° (Zersetzung) (α)_D: -38° (c = 1, in Salzsäure.)

C₉H₁₀O₅N₂ (226). Ber. C 47,79; H 4,42; N 12,39. Gef. C 47,12; H 4,53; N 12,87%.

L₅(-)-threo-β-p-Nitrophenylserin-äthylester (IX)-hydrochlorid

10 ml abs. Alkohol wurden mit Salzsäuregas gesättigt, die Lösung mit 0,7 g L₅-VII versetzt und unter Salzsäuregas-Einleitung eine halbe Stunde im Sieden gehalten. Die gebildete klare Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde in 0,5 ml Alkohol gelöst und 5 ml Äther zugegeben. Es fielen 0,8 g Kristalle aus (89%), Schmp.: 174–175° (Zersetzung). (α)_D: -18° (c = 2, in n (Salzsäure).)

C₁₁H₁₆O₅N₂Cl (280,5). Ber. N 9,64; Cl 12,56. Gef. N, 9,92; Cl 12,30%.

L₅(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-äthylester (IX)

0,5 g IX Hydrochlorid wurden in 2,5 ml Wasser gelöst und mit 2 ml 10%-iger Natriumbicarbonatlösung versetzt. Es fielen 0,4 g (92%) nadelige Kristalle aus. Schmp.: 142–143° (Zersetzung), (α)_D: + 35° (c = 1, in Dioxan).

D₂(-)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol (XIII)

0,58 g IX wurden in 10 ml abs. Tetrahydrofuran mit 0,33 g wasserfreiem Lithiumjodid und 0,09 g 95%igem Natriumborhydrid [10] 4 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, das Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, danach mit 0,2 ml Essigsäure neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (1,14 g) wurde mit 5 ml 2n Salzsäure 1 Stunde am siedenden Wasserbade hydrolysiert, nach Abkühlen mit 10 ml Essigester ausgeschüttelt, mit 2 ml 5n Natronlauge alkalisch gemacht und von neuem mit 5–10 ml Essigester ausgeschüttelt. Rückstand: 0,38 g ölige Kristalle. Aus Essigester kristallisiert, Ausbeute 0,16 g (33%) Schmp.: 162–163°, (α)_D: -28° (c = 1, in n Salzsäure). Keine Schmelzpunkt-Depression mit authentischem [7, 8] XIII gemischt.

C₉H₁₂O₄N₂ (212). Ber. C 50,94; H 5,68; N 13,21. Gef. C 50,99; H 5,63; N 13,14%.

O-Methyl-threo-β-phenylserin-äthylester-hydrochlorid (X)

9,6 g O-Methyl-threo-β-phenylserin[8] wurden in 220 ml mit Salzsäuregas gesättigtem abs. Alkohol 1 Stunde unter gleichzeitiger Einleitung von Salzsäuregas im Sieden gehalten. Die entstandene Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde in 15 ml abs. Alkohol gelöst und mit 75 ml Äther versetzt. Ausbeute 7,29 g (57%), Schmp.: 178–180° (Zersetzung).

C₁₂H₁₈O₃NCl (259,5). Ber. C 55,49; H 6,94; N 5,39; Cl 13,68. Gef. C 55,58; H 7,09; N 5,53; Cl 13,83%.

O-Methyl-N-acetyl-threo-β-phenylserin-äthylester (XI)

4 g X wurden in 16 ml abs. Pyridin gelöst und mit 4,8 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Die gebildete klare Lösung wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, danach in Vakuum unter 50° eingedampft, der Rückstand mit Wasser abgesaugt. Ausbeute 3,49 g, (85%), Schmp.: 125–126°.

C₁₄H₁₉O₄N (265). Ber. C 63,40; H 7,13; N 5,28. Gef. C 63,48; H 7,33; N 5,29%.

O-Methyl-N-acetyl-threo-β-p-nitrophenylserin-äthylester (XII)

3,3 g XI wurden unter Rühren bei 0° innerhalb 15 Minuten mit 15 ml konz. Salpetersäure versetzt und 10 Minuten bei 0° gerührt. Die Lösung wurde in die Suspension von 38 g Natrium-

bikarbonat in 150 ml Wasser gegossen, das ausgeschiedene, schnell kristallisierende Öl abgesaugt. Ausbeute 3,01 g (78%), Schmp.: 128–129°. Aus 7 ml abs. Alkohol umkristallisiert 1,88 g (49%), Schmp.: 135–137°.

$C_{14}H_{18}O_6N_2$ (310). Ber. C 54,19; H 5,81; N 9,03. Gef. C 54,25; H 5,95; N 9,09%.

Threo-1-p-nitrophenyl-1-methoxy-2-amino-propanol-3 (XIV)

1 g XII und 0,09 g Lithiumborhydrid wurden mit 21 ml abs. Tetrahydrofuran 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, die rotgefärbte Lösung über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, mit 0,3 ml Essigsäure angesäuert und in Vakuum eingedampft. Der Rückstand (1,28 g) wurde mit 6 ml 15%-iger Schwefelsäure 1 Stunde am siedenden Wasserbade hydrolysiert, filtriert und mit 7 ml Essigester ausgeschüttelt. Danach wurde mit 3,5 ml 5n Natronlauge alkalisch gemacht und von neuem mit 3 · 10 ml Essigester ausgeschüttelt. Rückstand 0,64 g Öl. Letzteres wurde in 1 ml Alkohol gelöst und 0,28 g Benzoesäure zugegeben. Es fielen 0,56 g (50%) Kristalle aus, Schmp.: 95–96°. Mit nach [8] hergestellten benzoesaurem Salz von XIV war keine Schmelzpunktdepression zu beobachten.

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348). Ber. N 8,08. Gef. N 8,12%.

Die Substanz wurde in 5 ml Wasser gelöst, mit 0,5 ml 5n Natronlauge alkalisch gemacht und mit 3 × 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde aus Benzol kristallisiert: 0,29 g, Schmp.: 76–79°.

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ (226) Ber. C 53,09; H 6,20; N 12,40. Gef. C 53,10; H 6,25; N 12,34%.

ZUSAMMENFASSUNG

N-Acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin (IV) (herstellbar aus threo- β -Phenylserin-äthylester-hydrochlorid (I)) konnte mit Brucin mit guter Ausbeute in die optischen Antipoden gespalten werden. Das $L_5(+)$ -Isomer wurde in den Äthylester (IX) umgewandelt und mit Lithiumborhydrid zu $D_6(-)$ -threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol (XIII) reduziert, welches die Base des Chloramphenicols (XV) ist.

Auf ähnliche Weise konnte das O-Methyl-N-acetyl-threo- β -p-nitrophenylserin-äthylester (XII) zu threo-1-p-Nitrophenyl-1-methoxy-2-aminopropanol-3 (XIV) reduziert werden.

LITERATUR

1. G. EHRHART: Chem. Ber. **86**, 483 (1953).
2. E. D. BERGMANN, H. BENDAS, W. TAUB: J. Chem. Soc. **1951**, 2673.
3. C. F. HUEBNER, C. R. SCHOLZ: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2089 (1951).
4. Schweizerisches Patent No. 299102.
5. B. N. FEITELSON, J. T. GUNNER, R. L. MOUALIM, V. PETROW, O. STEPHENSON, S. W. UNDERHILL: J. Pharm. Pharmacol. **3**, 149, 1951.
6. Französisches Patent No. 1066727.
7. J. CONTROULIS, M. C. REBSTOCK, H. M. CROOKS: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2467 (1949).
8. J. KOLLONITSCH, A. HAJÓS, V. GÁBOR, M. KRAUT: Acta Chim. Hung. **5**, 13 (1954).
9. K. VOGLER: Helv. Chim. Acta **33**, 2111 (1950).
10. J. KOLLONITSCH, O. FUCHS, V. GÁBOR: Nature **173**, 125 (1954).

STUDIES IN THE FIELD OF CHLORAMPHENICOL, V.

The threo- β -p-nitrophenylserine series

A. HAJÓS and J. KOLLONITSCH

(Laboratory of the Institute for Research in the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received May 27, 1957.

N-Acetyl-threo- β -p-nitrophenylserine (IV) [prepared from ethyl-threo- β -p-nitrophenylserinate hydrochloride (I)] was resolved in fair yield in the optical antipodes. The $L_5(+)$ isomer was esterified and then reduced with lithiumborohydride to $D_6(-)$ -threo-1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propanediol (XIII), which is the chloramphenicol base (XV).

Similarly, ethyl-O-methyl-N-acetyl-threo- β -p-nitrophenylserinate (XII) was reduced to threo-1-p-nitrophenyl-1-methoxy-2-amino-propanol-3 (XIV).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ХЛОРАМФЕНИКОЛА, V.

Исследование трео- β -п-нитрофенилсеринов

А. ХАЙОШ и Я. КОЛЛОНИЧ

(Лаборатория Исследовательского института фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 27 мая 1957 г.

Резюме

Согласно исследованиям авторов, полученный из гидрата хлора трео- β -фенилсерино-этилового-эфира (I) N-ацетил-трео- β -п-нитро-фенилсерин (IV) с помощью бруцина с хорошим выходом расщепляется на оптические антиподы. Превращением L_s(+)-изомера в эфир и последующим его восстановлением при помощи гидрида лития-бора получили D_g(—)-трео-1-п-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиол (XIII), который представляет собой основание, соответствующее хлорамфениколу.

Подобно этому, в результате восстановления этилового эфира O-метил-N-ацетил-трео- β -п-нитрофенилсерино-эфира (XII) авторы получили трео-1-п-нитрофенил-1-метокси-2-амино-пропанол-3.

Andor HAJÓS, Budapest VII. Rottenbiller u. 26.



HALOGENIERUNG UND CYCLISIERENDE DEHYDRIERUNG MIT TRIBROMPHENOLBROM

A. MESSMER, J. VÁRADY und I. PINTÉR

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 31. Mai 1957*

Halogenierung in die Allylposition kann am günstigsten mit N-Bromsuccinimid durchgeführt werden, wie ZIEGLER [1] und Mitarbeiter durch ausführliche Untersuchungen darauf hinwiesen. Wir konnten aus der Tatsache, daß die Substitution in abnormer Position zur ungesättigten Bindung geschieht, darauf schliessen, daß diese Halogenierung nicht mit dem bei niedriger Temperatur häufigeren ionischen Mechanismus vor sich geht. Diese Ansicht wird durch SCHMIED und KARRER's [2] Erfahrung unterstützt, nach der die mit N-Bromsuccinimid durchgeführte Bromierung der durch sie untersuchten Carbonsäureverbindungen durch Peroxyde katalysiert wird. DEWAR [3] beruft sich in seinem wohlbekannten theoretischen Buch auf die zitierten Autoren und auf theoretische Überlegungen, und stellt die Halogenierung mit N-Bromsuccinimid als Radikalvorgang dar. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß dieses Reagens, unter entsprechenden Umständen, auch zu ionischen Reaktionen fähig ist. BUTT-HOR [4] halogenierte so mit N-Bromsuccinimid aromatische Verbindungen, BRAUDE und WRIGHT [5] machten darauf aufmerksam, daß Cyclohexen mit N-Bromsuccinimid, in Gegenwart von Chloroform und Tetraäthylammoniumbromid-Katalysator nicht zu dem Produkt führt, das in Allylposition bromiert ist, sondern (in 74%) zu Dibromcyclohexan.

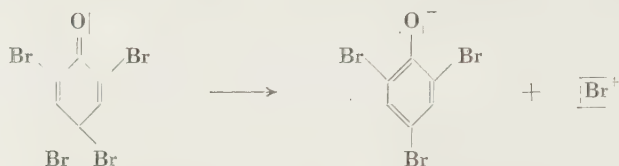
Da KUHNS und MÜNZIG [6] zur Triazolium- und Tetrazoliumsalzherstellung neuerdings N-Bromsuccinimid vorschlagen, taucht das Problem auf, mit welchem Mechanismus man hier rechnen muß? Bei dieser Reaktion wird die entsprechende, mit Chelatstruktur verfügende Verbindung durch N-Bromsuccinimid cyclisierend dehydriert. So kann man z. B. aus α -Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamin, bei Zimmertemperatur, in guter Ausbeute die Triazoliumverbindung erhalten:



* Vorgelegt von Z. CsÜRÖS am 8. November 1957.

Eine ähnliche einfache Reaktion führt auch von den Formazanverbindungen zur Entstehung der entsprechenden Tetrazoliumsalze. Obgleich die Autoren keine Untersuchungen bezüglich des Mechanismus dieser Reaktion unternahmen, scheint es — unserer Meinung nach — berechtigt, beim cyclisierenden Dehydrierungsvorgang einen elektrophilen Bromangriff gegen den Chelatring vorzusetzen.

Nach solchen Antezedenzen schien es interessant ein Reagens zu suchen, das zwar mit der Reaktionsbereitwilligkeit des N-Bromsuccinimids bei Radikalvorgängen nicht rivalisiert, es aber im Falle des ionischen Mechanismus übertrifft. Aus diesem Gesichtspunkt bietet sich Tribromphenolbrom als günstige Verbindung dar. Auf Grund der Untersuchungen von JASNIKOW und SCHILOW [7] mit signierten Atomen, und deren von ALMIN und LINSBERG [8] mit infraroter Spektroskopie, hat das Tribromphenolbrom chinoide Struktur. Diese Verbindung scheint daher geeignet zu sein eine solche Reaktion zu vollführen, bei der die originale Struktur in das stabilere, mit benzoider Struktur verfügende Tribromphenolat übergeht, wobei Bromkation abgespalten wird:



SCHMIDT's [9] frühere Mitteilung unterstützt unsere theoretische Voraussetzung präparativ. Bei der Bromierung von Cyclohexan mit Tribromphenolbrom in methanolischem Medium entstand Bromcyclohexanol-methyläther, u.zw. mit diesem Bromierungsmittel in höchster (87% iger) Ausbeute. Es ist nicht überraschend, daß derselbe Versuch in apolarem Medium — wie es WITTIG und VIDAL [10] durchgeführt haben — nur in niedriger (24% iger) Ausbeute die in Allylposition halogenierte Verbindung ergab. Nach unseren Erwägungen kann man nämlich eine Halogenierung in die Allylposition mit Tribromphenolbrom viel ungünstiger ausführen, als mit N-Bromsuccinimid. Dagegen muß bei den elektrophilen Halogenierungs- und cyclisierenden Dehydrierungsreaktionen das Tribromphenolbrom die vorteilhafteren Eigenschaften aufzeigen. Um diese Frage zu entscheiden, wurden mit Tribromphenolbrom Halogenierungen des Cyclohexens und aromatischer Systeme einerseits, und cyclisierende Dehydrierungen chelatstruktureller Verbindungen andererseits durchgeführt.

Die Bromierung des Cyclohexens mit Tribromphenolbrom wurde nach der, auf N-Bromsuccinimid angegebenen Vorschrift von ZIEGLER und Mitarbeiter [1], in denselben Dimensionen vorgenommen. Die ursprünglich 20 Minuten dauernde Reaktionszeit mußte auf 2,5 Stunden erhöht werden, bis das angesäuerte Jodkaliumstärkepapiert keinen aktiven Bromgehalt mehr anzeigte.

Ein Vergleich der Versuchsangaben zeigt, daß die Reaktion mit Tribromphenolbrom bedeutend langsamer und in viel niedrigerem Prozent zu 1-Bromcyclohexen-2 führt, wie im Falle des N-Bromsuccinimids.

Bromierung von Cyclohexen beim Siedepunkt des Cyclohexens (83°C)

Reagens	Reaktionszeit	Ausbeute
N-Bromsuccinimid	20 Minuten	87% 1-Bromcyclohexen-2
Tribromphenolbrom	2,5 Stunden	42% „

Die Halogenierung des aromatischen Ringes wurde an Modellverbindungen, dem Acetanilid und Anthracen durchgeführt. Es wurde die Reaktionszeit der Entstehung des p-Bromacetanilids bzw. 9-Bromanthracens, die sich beide in guter Ausbeute bildeten gemessen.

Bromierung von Acetanilid und Anthracen in Tetrachlorkohlenstoff bei Siedepunkt (77°C)

Reagens	Reaktionszeit	
	Acetanilid	Anthracen
N-Bromsuccinimid	160 Min.	70 Min.
Tribromphenolbrom	35 „	15 „

Die Daten zeigen, daß das Tribromphenolbrom in diesem Falle schon schneller reagiert als das N-Bromsuccinimid, dem elektrophilen Mechanismus der aromatischen Halogenierung entsprechend.

Um die cyclisierenden Dehydrierungsreaktionen vergleichen zu können, wählten wir Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamin bzw. Triphenylformazan, als Modellverbindungen. Diese lebhaft-roten Verbindungen gehen während der Reaktion in blaßgelbe Triazolium- bzw. Tetrazoliumbromsalze über. Das Verschwinden der ursprünglichen Farbe ist gut zu beobachten und ist zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten geeignet.

Entstehung von Triazoliumbromid aus Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamin in Essigester-Lösung, bei Zimmertemperatur (20°C)

Reagens	Mol. Verhältnis	Zeit der Entfärbung
N-Bromsuccinimid	2,5	2,5 Stdn.
Tribromphenolbrom	2,5	1,5 Min.

Wie aus den Daten der Tabelle hervorgeht, geschieht die Umwandlung des roten Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamins durch Tribromphenolbrom mit zwei Größenordnungen schneller, als mit N-Bromsuccinimid.

Tetrazoliumbromid-Bildung aus Triphenylformazan in Essigesterlösung, bei Zimmertemperatur (20°C)

Reagens	Mol. Verhältnis	Zeit der Entfärbung
N-Chlorsuccinimid	1,2	24 Stdn.
N-Bromsuccinimid	1,2	60 Min.
N-Bromsuccinimid	12,0	2 Min.
Tribromphenolbrom	1,2	2 Min.

Wie die Angaben der Tabelle zeigen, ist es wieder das Tribromphenolbrom, welches die cyclisierende Dehydrierung am schnellsten ausführt. Das als 1,2 gewählte Reagens-Substratum Mol.-Verhältnis, mußte im Falle des N-Bromsuccinimids von 1,2 auf das 10-fache erhöht werden, damit die Reaktion mit der, dem Tribromphenolbrom entsprechenden Geschwindigkeit vor sich gehe, bei übrigens gleichen Versuchsumständen.

Auf Grund der Versuchsangaben empfehlen wir zur Durchführung der cyclisierenden Dehydrierung, in der Gestalt des Tribromphenolbroms ein geeigneteres Reagens, als das N-Bromsuccinimid. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussetzung und unterstützt gleichzeitig den wahrscheinlichen elektrophilen Mechanismus der cyclisierenden Dehydrierung. Die Frage des Mechanismus wünschen wir mit der Untersuchung von Chelatensystemen, die über Substituenten verschiedener Elektroneneffekte und Positionen verfügen, weiter zu studieren.

Beschreibung der Versuche

Die aktiven Halogen enthaltenden Reagenzien wurden nach den Vorschriften der nachstehenden Autoren dargestellt (der aktive Halogengehalt wurde jodometrisch bestimmt):
 N-Bromsuccinimid nach ZIEGLER [11],
 N-Chlorsuccinimid nach TSCHERMIAK [12],
 Tribromphenolbrom nach KASTLE und LOEVENHART [13].

Bromierung von Cyclohexen mit Tribromphenolbrom

Zu 82 g (0,2 Mol) Tribromphenolbrom wurden 364 g (4 Mol) Cyclohexen hinzugefügt und das Gemisch durch Anwendung eines Rückflußkühlers in mildes Sieden gebracht. Das Tribromphenolbrom löste sich bald mit gelber Farbe, nachher dunkelte sich die Farbe der Lösung langsam. Von Zeit zu Zeit wurde der aktive Bromgehalt des Gemisches untersucht: Nach 2,5 stündigem Kochen zeigte das angesäuerte Jodkaliumstärkepapiert, mit dem Reaktionsgemisch betropft, kein aktives Brom mehr. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches zuerst bei atmosphärischem, dann bei 50–60 mm Druck, ging der Cyclohexenüberschuß über (324 g). Der Rück-

stand erstarrte langsam zu einer grauen kristallinen Masse, die scharf abgesaugt, eine kristalline Substanz und dunkle Flüssigkeit ergab. Die letztere wurde unter Anwendung eines Vakuums von 4 Hg-mm fraktioniert:

1. *Fraktion*: 43–50° C; 13,6 g (42%) 3-Bromcyclohexen-1, $n_D^{21} = 1,5210$ (Lit.: $n_D^{20} = 1,5230$).
2. *Fraktion*: 55–60° C; 1,3 g (3,6%) 2-Bromcyclohexanon-1, $n_D^{21} = 1,5061$ (Lit.: $n_D^{25} = 1,5085$).
3. *Fraktion*: 76–80° C; 3,4 g (14%) 1,2-Dibromcyclohexan, $n_D^{21} = 1,5504$ (Lit.: $n_D^{25} = 1,5505$). $C_6H_{10}Br_2$ (241,98) Ber. Br: 66,05%, Gef. Br: 66,85%.
4. *Rückstand*: über 80° C sublimiert: dunkle Kristallsubstanz. Schmp. 85° C (nicht scharf), ist mit dem obigen Rückstand identisch und gibt mit Tribromphenolbrom (Schmp. 96° C) keine Depression.

Bromierung des Anthracens

1. Mit Tribromphenolbrom

5,93 g Anthracen (1/30 Mol) und 13,6 g Tribromphenolbrom (1/30 Mol) wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gekocht, bis das Jodkaliumstärkepapier kein aktives Brom mehr anzeigte (ungefähr 15 Min.). Das Gemisch wurde mit 3×20 ml 10%igem Natriumhydroxyd ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen: bei 4 mm Druck destillierte zwischen 212–215° C 4,5 g 9-Bromanthracen ab. Aus 75 ml siedendem Alkohol umkristallisiert, wurde 3,6 g (42%) kristallines 9-Bromanthracen erhalten. Schmp. 103° C.

2. Nach BUU-HOI, mit N-Bromsuccinimid

9,0 g Anthracen (1/20 Mol) und 9,0 g N-Bromsuccinimid (1/20 Mol) wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gekocht, bis das Jodkaliumstärkepapier kein aktives Brom mehr anzeigte (ungefähr 70 Min.). Das ausgeschiedene Succinimid wurde filtriert, der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen: bei 4 mm Druck, zwischen 212–215° C ging das 9-Bromanthracen über, das aus 220 ml siedendem Alkohol umkristallisiert, 8,2 g 9-Bromanthracen (53,5%) ergab. Schmp. 103° C.

Bromierung des Acetanilids

1. Mit Tribromphenolbrom

4,5 g Acetanilid (1/30 Mol) und 13,6 g Tribromphenolbrom (1/30 Mol) wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gekocht, bis das Jodkaliumstärkepapier kein aktives Brom mehr anzeigte (ungefähr 35 Min.). Nach ungefähr 10 Minuten schied sich dabei in zunehmender Menge ein weißer Niederschlag aus. Filtriert und getrocknet ergab dieser 8,1 g Rohprodukt; Ausbeute nahezu quantitativ. Aus 80 ml 50%igem siedenden Alkohol zweimal umkristallisiert: 4,7 g (67%) p-Bromacetanilid. Schmp. 168° C.

2. Nach BUU-HOI, mit N-Bromsuccinimid

4,0 g Acetanilid (0,03 Mol) und 4,7 g N-Bromsuccinimid (0,025 Mol) wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gekocht, bis das Jodkaliumstärkepapier kein aktives Brom mehr anzeigte (ungefähr 160 Min.). Nach 90 Minuten schied sich dabei in zunehmender Menge ein weißer Niederschlag aus. Dieser filtriert und getrocknet, gab 8,4 g Rohprodukt; Ausbeute nahezu quantitativ. Das Rohprodukt aus 100 ml 40%igem Alkohol umkristallisiert, lieferte 4,8 g (76%) p-Bromacetanilid. Schmp. 168° C.

Herstellung von Chelat-Modellverbindungen

1. Herstellung von 1-Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamin

Die Verbindung wurde im wesentlichen nach ZINCKE und LAWSON [14], doch etwas modifiziert hergestellt: 2,0 g Anilin wurden in einem Gemisch von 6 ml konz. Salzsäure und 12 ml Wasser gelöst, dann unter Eiskühlung mit der Lösung von 1,75 g Natriumnitrit in 6 ml Wasser, diazotiert. Die Lösung des Diazoniumsalzes wurde unter Rühren in die warme Lösung von 4,5 g

Phenyl- β -naphthylamin in 100 ml Alkohol gegossen. Nach dem Erkalten schied sich eine rote kristallinische Substanz ab. Das Rohprodukt betrug 7,5 g α -Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamin, welches aus 10-fachem Butanol umkristallisiert wurde. Dreimalige Umkristallisation erhöht den Schmelzpunkt nicht mehr. Schmp.: 142°C, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Ausbeute 3,9 g dunkelrote kristalline Substanz.

$C_{23}H_{17}N_3$ (323,38). Ber. N 13,00, Gef. N 13,03; 13,02%.

2. Herstellung von Triphenylformazan

Die Verbindung wurde im wesentlichen nach WISLICENUS [15], doch etwas modifiziert hergestellt: 10 g Benzaldehydphenylhydrazon wurden in 50 ml Pyridin gelöst und die mit 4 g Natriumnitrit üblicherweise diazotierte Lösung von 5 g Anilin hinzuge tropft. Die ausgeschiedene rote Substanz, ungefähr 11 g Rohprodukt, wurde dreimal aus 10-fachem Butanol umkristallisiert. Das erhaltene dunkelrote kristalline Triphenylformazan schmilzt bei 172°C. $C_{15}H_{16}N_4$ (300,36). Ber. N 18,68. Gef. N 18,82; 18,80%.

Vergleich der Entstehungsgeschwindigkeiten des 1,2-Diphenyl-naphtho-triazoliumsalses

Die Lösungen von 0,42 g Tribromphenolbrom und 0,18 g N-Bromsuccinimid je (1/1000 Mol Substanzmengen) in 20 ml Essigester wurden gesondert hergestellt. Den Reagenslösungen wurden gleichzeitig 20–20 ml aus der Stammlösung von 0,32 g Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamin in 50 ml Essigester hinzugefügt. So kam auf 1 Mol der farbigen Substanz 2,5 Mol des Reagens; von der farbigen Ausgangslösung standen noch 10 ml zum Vergleich zur Verfügung. Der Zeitpunkt der Entfärbung wurde beobachtet.

1. Im Falle des Tribromphenolbrom-Reagens: Farbänderung binnen 1 Minute; die ursprüngliche Farbe verschwindet binnen 1,5 Minuten. Langsam scheidet sich eine gelbe Kristallsubstanz aus.

2. Im Falle des N-Bromsuccinimid-Reagens: Die Entfärbung beginnt nach 2 Stunden, nach 2,5 Stunden wird die Lösung hell und es beginnt die Kristallabscheidung.

Den 1,2-Diphenyl-naphtho-triazoliumsals-Charakter der kristallin ausscheidenden gelben Substanzen bestätigt ihre Rückbildung zum roten Farbstoff (Benzolazo-N-phenyl- β -naphthylamin) durch Ascorbinsäure, in alkalischem Medium.

Vergleich der Tetrazolium-Bildungsgeschwindigkeiten

Es wurde aus der Stammlösung von 1,50 g Triphenylformazan (1/200 Mol) in 180 ml Essigester 30–30 ml zu den Reaktionen verbraucht. Die Lösungen der Reagenzien von 1/1000 Mol Substanzmengen in 50 ml Essigester wurden separiert hergestellt. So waren die einzelnen Reagenzien in 1,2 Mol Überfluß zugegen. Der Zeitpunkt der Entfärbung wurde beobachtet:

1. Im Falle des N-Chlorsuccinimids: binnen 1 Stunde ist keine Änderung wahrzunehmen, Entfärbung kann man nur nach 24 Stunden beobachten.

2. Im Falle des N-Bromsuccinimids: nach 30 Minuten wahrnehmbare Änderung, nach 60 Minuten Entfärbung.

3. Im Falle des Tribromphenolbroms: binnen 1/2 Minuten wahrnehmbare Änderung, binnen 2 Minuten vollkommene Entfärbung. (Von N-Bromsuccinimid war 12-facher Molüberfluß nötig zur Entfärbung binnen 2 Minuten.)

Der Tetrazoliumcharakter der entfärbten Lösungen, sowie der ausgeschiedenen Kristallsubstanzen wurde durch die Rückbildung des Formazans durch Ascorbinsäure in alkalischem Medium bestätigt.

Verfasser sprechen Frau J. N. JÁRDÁNHÁZY für ihre Hilfe bei der Ausführung der Versuche, sowie Frl. I. BATTA für die Ausführung der Mikroanalysen ihren Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Brauchbarkeit des Tribromphenolbroms, eines bis jetzt nicht angewandten Reagens untersucht. Durch Vergleich der beobachteten Angaben der Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit wurde festgestellt, daß bei der Halogenierung in der Allylposition das N-Bromsuccinimid, dagegen bei cyclisierender Dehydrierung und bei aromatischen Halogenierungsreaktionen das Tribromphenolbrom das geeignetere Reagens ist. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen und ermöglicht gleichzeitig die Unterstützung des elektrophilen Mechanismus der cyclisierenden Dehydrierung.

LITERATUR

1. K. ZIEGLER, A. SPÄT, E. SCHAAF, W. SCHUMANN, E. WINKELMANN: *Ann.* **551** 80 (1942).
2. H. SCHMID, P. KARRER: *Helv. Chim. Acta* **29**, 573 (1946).
3. M. J. S. DEWAR: *The Electronic Theory of Organic Chemistry* (Clarendon Press, Oxford) 1952, 273.
4. BUU-HOI: *Ann.* **556**, 1 (1944).
5. E. A. BRAUDE, E. S. WAIGHT: *J. Chem. Soc.* **1952**, 1116.
6. R. KUHN, W. MÜNZIG: *Ber.* **86**, 858 (1953).
7. A. A. JASNIKOW, E. A. SCHILOW: Докл. Акад. Наук (Ber. Akad. Wiss. USSR) **78**, 925 (1951).
8. K. E. ALMIN, B. LINDBERG: *Acta Chem. Scand.* **6**, 1561 (1952); *C. A.* **47**, 12286 f (1953).
9. E. SCHMIDT, A. ASCHERL, W. V. KNILLING: *Ber.* **59**, 1876 (1926).
10. G. WITTIG, F. VIDAL: *Ber.* **81**, 368 (1948).
11. K. ZIEGLER und Mitarbeiter: *Ann.* **551**, 93 (1942).
12. J. TSCHERMIAK: *Ber.* **34**, 4213 (1902).
13. J. H. KASKE, H. S. LOEVENHART: *J. Am. Chem. Soc.* **27**, 32 (1901).
14. T. ZINCKE, A. T. LAUSON: *Ber.* **20**, 1168 (1887).
15. W. WISLICENUS: *Ber.* **25**, 3546 (1892).

HALOGENATION AND CYCLIZATING DEHYDROGENATION WITH THE USE OF TRIBROMOPHENOL BROMINE

A. MESSMER, J. VÁRADY and I. PINTÉR

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 31, 1957.

Summary

The suitability of tribromophenol bromine, a reagent so far not applied, was examined. On comparing values of yield and of observations on reaction rates it was proved that in the case of halogenations into allyl positions, N-bromosuccinimide is preferable whereas in reactions of cyclizing dehydrogenation and aromatic halogenation tribromophenol bromine represents the more suitable reagent. This finding is in complete accordance with the theoretical expectations, simultaneously confirming the presumed electrophilic mechanism of cyclizing dehydrogenation.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ И ЦИКЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ТРИБРОМ-ФЕНОЛБРОМОМ

А. МЕССМЕР, Й. ВАРАДИ и И. ПИНТЕР

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 31 мая 1957 г.

Резюме

Авторы изучали применимость трибромфенолброма, реактива не применявшегося до сих пор для подобных целей. На основании сравнения данных по выходу и скорости реакции они установили, что для галогенирования в положении аллила более подходящим реактивом является N-бром-сукцинимид, а в реакциях циклизирующего дегидрирования и ароматического галогенирования — трибромфенолбром. Это находится в полном соответствии с теоретическими рассуждениями и одновременно подтверждает электрофильный механизм циклизирующего дегидрирования.

András MESSMER

József VÁRADY

István PINTÉR

} Budapest, XIV. Hungária körút 114.



ÜBER DIE WIRKUNG DER TEMPERATUR AUF DEN VERLAUF DER POLAROGRAPHISCHEN SOWIE OSZILLOGRAPHISCH-POLAROGRAPHISCHEN KURVEN*

E. BODOR

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie,
Veszprém)

Eingegangen am 4. Juni 1957.**

Über den Temperaturkoeffizienten der polarographischen und oszillographisch-polarographischen Kurven sind in der Literatur nur recht spärliche Angaben vorzufinden. ILKOVIČ [1] leitete den Temperaturkoeffizienten der Stufenhöhe theoretisch ab. NEJEDLY [2] und später KIESELBACH [3] führten systematische Untersuchungen mit einigen Metallionen aus. Die zur Entscheidung des Charakters der polarographischen Ströme angewendete Messung ist indessen wohlbekannt, wobei der Differenzenquotient $\frac{1}{i} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta t}$ annähernd bestimmt und aus der Größe dieses Quotienten auf den Diffusions- bzw. kinetischen Charakter des Stromes geschlossen wird. Bei Diffusionsströmen beträgt der Wert dieses Differenzenquotienten lediglich 1–2%, während er bei kinetischen Stufen sogar 30% erreichen kann. In Verbindung mit den oszillographischen Kurven steht indessen überhaupt keine konkrete Literaturangabe zur Verfügung.

Es wurde nun gelegentlich der oszillographischen bzw. polarographischen Untersuchung des Germaniums(IV) beobachtet [4], daß der Temperaturkoeffizient der Stufe dieses Ions, in verschiedenen Intervallen gemessen, eine recht erhebliche Änderung aufweist. Es wurde weiter festgestellt, daß sich die bei Zimmertemperatur nur schwach ausgeprägte oszillographische Stufe bzw. oszillographischer Einschnitt bei höheren Temperaturen genauer ausbildet. Auf Grund dieser Beobachtung wurden die vorliegenden Untersuchungen auf die oszillographische bzw. polarographische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Stufen der einfachsten Kationen: des Kadmium(II)-, Zink(II)-, Mangan(II)- und Kupfer(II)- ions erstreckt.

Beschreibung der Versuche

Zu den oszillographischen Messungen wurde ein mit HEYROVSKÝ–FOREJTScher Schaltung [5] ergänztes Oszilloskop der Firma EMG (Orion) vom Typ 1541; zur Aufnahme der Polarogramme ein Polarograph vom Typ HEYROVSKÝ V 301/b angewendet.

* Vorgetragen auf dem Chemiker-Kongreß 1956, in Pécs.

** Vorgelegt von J. PROSZT am 4. Oktober 1957.

Tabelle I

		Grundelektrolyt 1m KCl +									
		0,1 m HCl		10 ⁻³ m HCl		—		10 ⁻³ m KOH		10 ⁻³ m KOH	
	C ^o	i _{HA} A	$\frac{1}{i} \cdot \frac{dE}{dt} \cdot 10^3$, E _{1/2} V	i _H A	$\frac{1}{i} \cdot \frac{dE}{dt} \cdot 10^3$, E _{1/2} V	E _{1/2} V	i _H A	$\frac{1}{i} \cdot \frac{dE}{dt} \cdot 10^3$, E _{1/2} V	E _{1/2} V	i _H A	$\frac{1}{i} \cdot \frac{dE}{dt} \cdot 10^3$, E _{1/2} V
10 ⁻³ m Cd(II)	20			7,63	1,1	0,61	7,60	2,0	0,62		6,90
	60				11,03	0,5	0,59	12,10	0,8	0,58	10,98
	95				14,91	1,5	0,57	15,87	1,3	0,55	15,01
10 ⁻³ m Zn(II)	20				8,51	1,2	0,99	8,67	1,1	0,98	6,49
	60				11,21	2,1	0,98	15,08	0,9	0,96	12,25
	95				21,10	1,3	0,96	22,23	0,4	0,94	18,60
10 ⁻³ m Mn(II)	20				14,50	0,8	1,47	7,95	1,5	1,47	5,63
	60				23,67	0,4	1,42	13,56	1,0	1,43	10,26
	95				34,48	1,2	1,39	20,30	0,6	1,36	20,80
10 ⁻³ m Cu(II)	20	4,06	2,3	4,05	0,8	0,20					4,33
	60	7,02	0,7	6,88	1,3	0,20					7,70
	95	10,06	0,8	10,75	1,6	0,20					10,35
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										
	95										
10 ⁻³ m Cu(II)	20										
	60										

Bei den oszillographischen Messungen wurden die verschiedenen Temperaturen in der Weise vorgesehen, daß das als Elektrolysezelle verwendete 25 ml Becherglas mit einem Thermostاتمantel umgeben wurde. Die polarographischen Messungen wurden in einem KALOUSEK-Gefäß vorgenommen, wobei sich die als Bezugs-elektrode dienende Kalomel-Normalelektrode bei Zimmertemperatur befand, und die Temperatur des Kathodenraumes ebenfalls durch einen Thermostاتمantel gesichert wurde. Die Messungen wurden bei den Kurven beider Typen mit Hilfe einer Quecksilber-Tropfelektrode vorgenommen.

Als Grundlektrolyt wurde bei sämtlichen Versuchen eine 1m Kaliumchloridlösung angewendet. Es wurden indessen auch Messungen vorgenommen, bei denen die Wasserstoff-ionenkonzentration des Leitungselektrolyten durch Zufügung von Salzsäure bzw. Kaliumhydroxyd variiert wurde. In den untersuchten Elektrolyten waren somit außer den Ionen des Wassers lediglich die Anionen und Kationen des Leitsalzes sowie die Kationen des Depolarisators anwesend.

In den Abb. 1—4 wurden als anschaulichster Typ die $dV/dt \leftrightarrow V$ Kurven von den oszillographischen Aufnahmen zusammengestellt. Von den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Oszillogrammen wurden nur die bei den Temperaturen von 20, 60 und 95°C angefertigten vorgeführt.

In Tabelle I wurden die Werte der Halbstufenpotentiale und die der Differenzenquotienten $\frac{1}{i} \cdot \frac{di}{dT}$ zusammengefaßt, die an den Polarogrammen von Lösungen mit den oszillographierten gleicher Zusammensetzung gemessen wurden. Die Halbstufenpotentiale beziehen sich durchwegs auf die Kalomel-Normalelektrode bei 20°C, und allein der Kathodenraum befand sich bei der angegebenen Temperatur. Die Differenzenquotienten wurden — beispielsweise bei der Temperatur von 20°C — auf Grund der bei den Temperaturen von 17,5, 20,0 und 22,5°C gemessenen Grenzströme berechnet. Infolge der graphischen Auswertung können diese Daten mit einem ziemlich großen, aber auch im schlimmsten Fall mit einem Fehler von höchstens 0,2% angegeben werden.

Diskussion

In Abb. 1 sind die $dV/dt \leftrightarrow V$ Kurven des Kadmiumions dargestellt, das sich von oszillographischem Standpunkte aus am idealsten verhält. Die Oszillogramme wurden bei sämtlichen Ionen in salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren, ammoniakalisch-ammoniumchloridhaltigen Grundlösungen untersucht, und es wurden an dem oberen kathodischen und unteren anodischen Ast reversible Einschnitte erhalten. In den Aufnahmen, die in saurer Kaliumchloridlösung als Grundlösung bereitet wurden, sind die Einschnitte klar ersichtlich. Mit der Erhöhung der Temperatur nehmen die Einschnitte zu. In neutralen und alkalischen Kaliumchloridlösungen bildet sich indessen am kathodischen Teil ein doppelter Einschnitt aus, der bei einer Temperatur von 95°C bereits als einfacher Brechpunkt auftritt. Diese Aufnahmen weisen darauf hin, daß das Kadmiumion an der Tropfelektrode stufenweise zu Metall reduziert wird.

Die in Abb. 2 vorgeführten Aufnahmen, die in Gegenwart von Zinkionen bereitet wurden, weisen auf einen irreversiblen Elektrodenvorgang hin. Bei Zimmertemperatur in einer alkalischen Grundlösung macht sich jedoch auch hier ein doppelter Einschnitt am kathodischen Ast bemerkbar. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt der irreversible Charakter der Reaktion ab, der Einschnitt nimmt zu, und zur gleichen Zeit wird auch die zweistufige Reduktion zu einer einstufigen.

In Abb. 3, in den Oszillogrammen des Mangan(II), kann an den 20°C entsprechenden Kurven eine schwache kathodische Reduktion nachgewiesen werden, und — mit Ausnahme der sauren Lösungen — tritt ebenfalls ein doppelter Einschnitt auf. An dem anodischen Ast kann der vollkommen irreversible

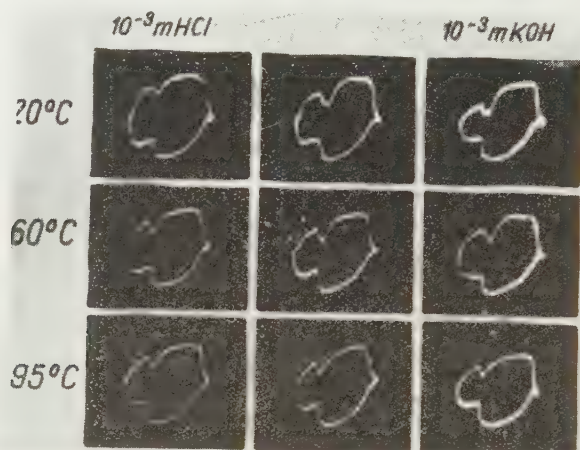


Abb. 1

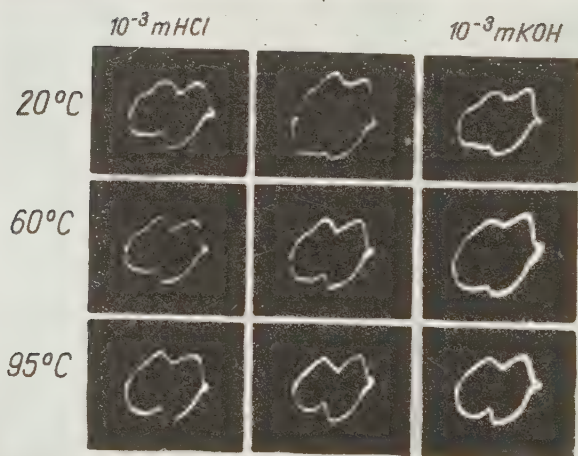


Abb. 2

Vorgang der Auflösung nur äußerst schwach beobachtet werden. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt der kathodische Einschnitt — in vollkommener Analogie zu den früheren Fällen — zu, und bei einer Temperatur von 95°C hört — mit Ausnahme der Lösung mit einer Konzentration von 10^{-5} Mol Kaliumhydroxyd — auch die zweistufige Reduktion auf.

In den Oszillogrammen der zweiwertigen Kupferionen kann bei Zimmertemperatur die zweistufige Reduktion in den stark sauren sowie in den schwach alkalischen Lösungen scharf beobachtet werden. Es ist indessen überraschend, daß der Einschnitt im Gegensatz zu den bisherigen Fällen mit Erhöhung der Temperatur nicht zu-, sondern abnimmt, und bei einer Temperatur von 95°C die stufenweise Reduktion ebenfalls aufhört, beziehungsweise kann sie — in Analogie zu den früheren Beobachtungen — nicht mehr wahrgenommen werden.

Das Kupfer(II)-ion weist dieses von den anderen drei Ionen abweichendes Verhalten auch in den Polarogrammen auf, die bei verschiedenen Tempera-

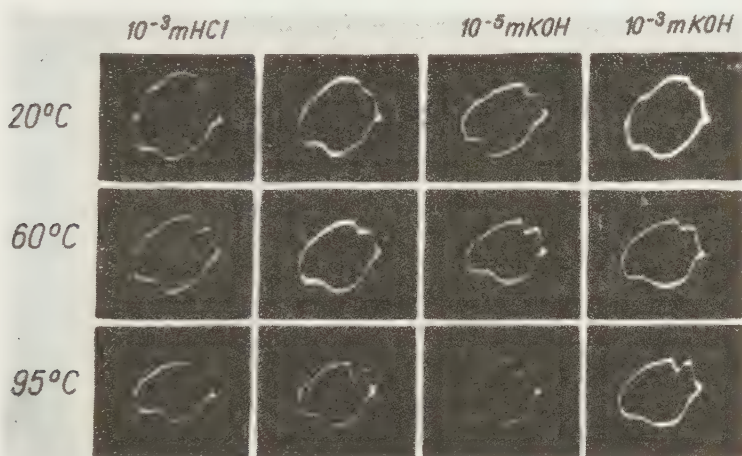


Abb. 3

turen in einer Kaliumchlorid-Grundlösung aufgenommen wurden. Die Halbstufenpotentiale werden — mit Ausnahme des Kupfers — bei ein und demselben Ion und bei gleicher Zusammensetzung des Grundelektrolyten mit Erhöhung der Temperatur positiver.

Auf Grund des von HEYROVSKÝ und ILKOVIČ [6] aus der NERNSTschen Formel abgeleiteten Zusammenhanges :

$$E_{1/2} = - \frac{RT}{nF} \ln K$$

sollten die Halbstufenpotentiale mit Erhöhung der Temperatur negativer werden. Wir sind geneigt diese der theoretischen entgegengesetzt gerichtete Verschiebung des Temperaturkoeffizienten der Halbstufenpotentiale darauf zurückzuführen, daß die obigen Ionen in wässrigen Lösungen mit den Chloridionen des Grundelektrolyten lockere Chlorokomplexe von verschiedener Stabilität bilden. Die Stabilität dieser Komplexe nimmt mit Erhöhung der Temperatur

ab, und hieraus ergibt sich — in Übereinstimmung mit den wohlbekannten Beobachtungen der polarographischen Praxis — daß die Halbstufenpotentiale der weniger stabilen Komplexe positiver sind.

Die bei den Kupferionen angegebenen Halbstufenpotentiale beziehen sich überall auf die Stufe Kupfer(I) — Kupfer(0). Wie aus Tabelle I ersichtlich, hängen diese Halbstufenpotentiale weder von der Temperatur, noch von der Wasserstoffionenkonzentration des Grundelektrolyten ab. Die verhältnismäßig hohe Stabilität des Kupfer(I)-chlorokomplexes ist wohl bekannt. Wahrscheinlich bleibt dieser stabile Kupfer(I)-chlorokomplex auch bei höheren

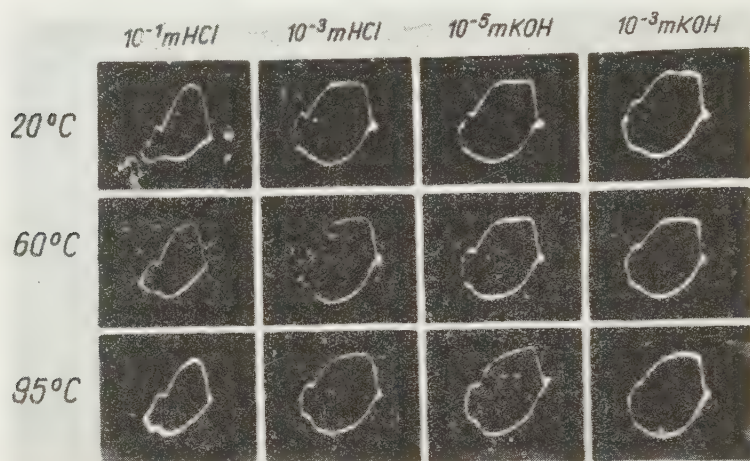


Abb. 4

Temperaturen hinreichend stabil, und demzufolge bleibt auch der Wert der Halbstufenpotentiale mit Erhöhung der Temperatur unverändert.

Es ist eine wohl bekannte Tatsache aus der Chemie der Komplexverbindungen, daß für bestimmte Ligande das zentrale Metallion, wenn auch nicht immer in stabiler Weise, doch vorübergehend mit einem niedrigeren Oxydationsgrad als üblich funktionieren kann. Auf Grund der oszillographischen Aufnahmen, in denen je nach den Verhältnissen gelegentlich doppelte Einschnitte auftreten, halte ich es nun für wahrscheinlich, daß die lockeren Chlorokomplexe des zweiwertigen Kadmiums, des Zinks und des Mangans an der Quecksilber-Tropfelektrode über einwertige Komplexe zu Metall reduziert werden. Ich nehme nun an, daß die Stabilität dieser einwertigen Komplexe äußerst gering ist, und daß sie rasch disproportioniert werden. Demzufolge tritt bei den obigen Ionen in den polarographischen Kurven, die für die Beobachtung rascher Elektrodenvorgänge ungeeignet sind, keine zweistufige Reduktion auf. Die oszillographisch-polarographische Methode eignet sich jedoch infolge der Natur der Meßmethode auch zur Wahrnehmung von Vorgängen, die äußerst rasch,

der Größenordnung nach in einigen Hundertsteln einer Sekunde vor sich gehen. Dies ist der Grund dafür, daß mit Hilfe der Oszillogramme auch die Entstehung eines Reaktionszwischenproduktes von äußerst kurzer Lebensdauer beobachtet werden kann.

In vorliegender Arbeit wollen wir nicht näher auf die Erklärung der aus den polarographischen Messungen in Form von $\frac{1}{i} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta T}$ berechneten Werte der Differenzenquotienten eingehen. Es ist indessen überraschend, daß diese Daten — obwohl sie der Größenordnung nach innerhalb der in der Literatur angegebenen Werte liegen — eine ziemliche Unregelmäßigkeit aufweisen.

Schließlich wollen wir Dipl. Ing. Chemiker GY. PFEIFER unseren Dank für seine Hilfe bei der Bereitung der oszillographisch-polarographischen Aufnahmen aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die oszillographischen $dV/dt \leftrightarrow V$ Kurven der Ionen: Kadmium(II), Zink(II), Mangan(II) und Kupfer(II), bzw. die Polarogramme dieser Ionen in Kaliumchlorid-Grundlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration untersucht und folgende Feststellungen gemacht:

1. Mit Erhöhung der Temperatur nehmen die oszillographischen Einschnitte im allgemeinen zu und die irreversiblen Vorgänge werden in der Regel reversibel.
2. Die doppelten Einschnitte, die auf eine stufenweise Reduktion hinweisen, wandeln sich bei erhöhten Temperaturen in einfache Einschnitte um.
3. Die Halbstufenpotentiale der einfachen Metallionen verschieben sich mit Erhöhung der Temperatur in positiver Richtung. Das Halbstufenpotential der zweiten Stufe der Kupfer(II)-Ionen [Kupfer(I)-Kupfer(0)] ist von der Temperatur unabhängig.

LITERATUR

1. D. ILKOVIČ: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **10**, 249 (1938).
2. V. NEJEDLY: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **1**, 319 (1929).
3. F. KIESELBACH: Dissertation. Bonn. 1938.
4. E. BODOR: Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei **1**, 1 (1957).
5. J. HEYROVSKÝ und J. FOREJT: Z. physik. Chem. **193**, 77 (1943).
6. J. HEYROVSKÝ und D. ILKOVIČ: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **7**, 198 (1935).

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE SHAPE OF POLAROGRAPHIC OR OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHIC CURVES

E. BODOR

(Department of General and Inorganic Chemistry, University for the Chemical Industry, Veszprém)

Received June 4, 1957.

Summary

Investigations on the polarograms and oscillographic curves $\frac{dV}{dt} - V$, respectively, of cadmium(II), zinc(II), manganese(II) and copper(II) ions in a standard solution of potassium chloride of various hydrogen ion concentrations led to following conclusions.

1. On raising the temperature, oscillographic cuts generally increase, and the irreversible processes usually turn into reversible ones.

2. Double cuts indicating stepwise reduction processes convert at elevated temperatures into simple cuts.

3. The half-wave potential of simple metal ions shifts to the positive direction on raising the temperature. The half-wave potential [copper(I)-copper(0)] of the second wave of copper(II) ions proved to be independent of temperature.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХОД ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ И ОСЦИЛЛОГРАФО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ

Э. БОДОР

(Доклада общей и неорганической химии Химико-технологического Университета, г. Веспрем)

Поступило 4 июня 1957 г.

Резюме

Изучая осциллографические кривые $\frac{dV}{dt} - V$ и полярограммы ионов кадмия(II), цинка(II), Марганца(II) и меди(II) в исходном растворе хлористого калия различной концентрации водородных ионов, можно было сделать следующие выводы:

1. По мере повышения температуры вообще увеличиваются осциллографические впадины, а необратимые процессы становятся обратимыми.

2. Двойные впадины, указывающие на ступенчатое восстановление, при более высокой температуре превращаются в простые.

3. Потенциал полуступени простых ионов металлов при повышении температуры сдвигается в положительное направление. Потенциал полуступени [медь(I)-медь(0)] второй ступени ионов меди(II) не зависит от температуры.

Dr. Endre BODOR, Veszprém, Vegyipari Egyetem.

BUCHBESPRECHUNG

MARGIT GÁSPÁR: Bibliographie der ungarischen chemischen Literatur 1926—1945
Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1957, 319 S.,
Preis: 70 Ft

MARGIT GÁSPÁR: Bibliographie der ungarischen chemischen Literatur
1946—1955
Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften Budapest 1958, 518 S.,
Preis: 120 Ft

Die Verfasserin verdient unbedingt Anerkennung für ihren Entschluß, die ständig wachsende ungarische chemische Literatur des 20. Jahrhunderts zu sammeln und zugänglich zu machen. Der im Jahre 1931 erschienene erste Band mit der Bibliographie von Büchern und Artikeln aus den Jahren 1901—1925 wurde nun mit zwei neuen Bänden ergänzt. Einer der Bände umfaßt die chemische Literatur aus der Periode von 1926—1945, der zweite, viel umfangreichere, die Werke aus den Jahren nach der Befreiung des Landes. Mit viel Umsicht hat die Verfasserin die ungarische chemische Literatur von mehr als einem halben Jahrhundert zusammengestellt und damit der ungarischen Wissenschaft und der chemischen Forschung einen großen Dienst erwiesen.

Die Stichworte sind in dreizehn Abschnitten gruppiert, in denen Zeitschriften, Sammelbände, Bibliographien, Wörterbücher, allgemeine und physikalische Chemie, anorganische, organische Chemie, Geochemie, Biochemie, pharmazeutische Chemie, Heilpflanzen, Analytik, weiterhin die in 24 Fachgruppen eingeteilte angewandte Chemie, chemische Lehrbücher, ungarische Übersetzungen ausländischer Werke und verschiedene Artikel populärwissenschaftlichen Charakters aufgenommen wurden. Im allgemeinen wurde die Gruppierung nach der Facheinteilung des *Chemischen Zentralblattes* vorgenommen.

Der ungeheure Aufschwung in der chemischen Literatur Ungarns in dem Jahr-

zehnt nach der Befreiung zeigt sich unter anderem darin, daß der zwanzig Jahre umfassende Band 1926—1945 8118 Titeln während der Band des Jahrzehntes 1946—1955 schon 12 343 Titeln enthält. Auch die ungarische populärwissenschaftliche chemische Literatur hält mit der Entwicklung Schritt, was nicht in letzter Reihe dem Umstand zu verdanken ist, daß unsere namhaften Wissenschaftler und Forscher an der außerordentlich wichtigen Arbeit der Verbreitung der chemischen Kenntnisse und Ergebnisse regelmäßig teilnehmen.

Der riesige Umfang des zur Verarbeitung gelangten Materials machte es notwendig, daß Verfasserin bei Grenzgebieten ihren begründeten prinzipiellen Standpunkt streng durchführte, was in vielen Fällen eine überaus schwierige Aufgabe war.

Zweifellos muß gegenüber dem ersten Band als eine Unzugänglichkeit angesehen werden, daß die beiden neuen Bände keine Übersetzung der Titel in fremder (deutscher) Sprache bringen. Es ist bedauerlich, daß der Verleger diesen Standpunkt aus materiellen Gründen nicht verwirklichen konnte.

Die tadellose Ausstattung der Bücher, das gute Papier und die sorgfältige Drucksetzung lobt den Geschmack und die Arbeit des Verlags der Ungarischen Akademie der Wissenschaften sowie der Akademie-Druckerei.

I. FINÁLY

A kiadásért felel: az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1957. XII. 25. — Terjedelem: 8,75 (A/5) fv, 32 ábra

44304/58 — Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE, POLAROGRAPHIE, CHROMATOGRAPHIE INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY, POLAROGRAPHY, CHROMATOGRAPHY

- L. JANKOVITS und L. ERDEY: Calciumbestimmung in Anwesenheit von Eriochromrot B als Indikator 163
- E. BODOR: Über die Wirkung der Temperatur auf den Verlauf der polarographischen sowie oszillographisch-polarographischen Kurven 191

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

- Gy. VARSÁNYI: The Near Ultraviolet Absorption Spectra of 1,3- and 1,4-Deuterofluorobenzene 115
- T. BÁLINT: Investigation of Aromatic Content of Kerosene and Gas Oil Fractions by Ultraviolet Light Absorption..... 139
- Á. KISS, J. CSÁSZÁR und E. HORVÁTH: Beiträge zur Lichtabsorption der Ni(II)-Komplexe 151

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

- V. SZABÓ, R. BOGNÁR und M. PUSKÁS: Investigation of the Glycosides of *Sophora japonica* L., Part V. Studies with the Use of Paper Chromatography..... 103
- A. HAJÓS und J. KOLLONITSCH: Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, V. Über threo-/p-Nitrophenyl-erlin. 175
- A. MESSMER, J. VÁRADY und I. PINTÉR: Halogenierung und cyclisierende Dehydrierung mit Tribromphenolbrom 183
- Buchbesprechung — Book Review 199

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Л. Янкович и Л. Эрдеи: Титрование кальция с помощью индикатора «Эриохромрот В»	163
Э. Бодор: Влияние температуры на ход полярографических и осциллографо-поляро- графических кривых	191

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дб. Варшаньи: Близкий ультрафиолетовый спектр поглощения паров 1,3- и 1,4- деутерофторбензолов	115
Т. Балинт: Изучение содержания ароматических соединений в дистиллатах керо- сина, методом ультрафиолетовой спектроскопии	139
А. Киши, Й. Часар и Э. Хорват: Данные к светопоглощению комплексов Ni(II)	151

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Сабо, Р. Богнар и М. Пушкаш: Изучение глюкозидов японской акации <i>Sophora</i> - <i>japonica</i> L., часть V. Исследования с помощью хроматографии на бумаге	193
А. Хайош и Й. Коллонич: Исследования в области синтеза хлорамфеникола, V. Исследование трео-β-п-нитрофенилсеринов	175
А. Мессмер, И. Варади и И. Пинтер: Галогенирование и циклизирующее дегидриро- вание трибромфенолабромом	183
Рецензия книг	199

NEW ORGANIC PHOSPHORUS COMPOUNDS AS INSECTICIDES, III.

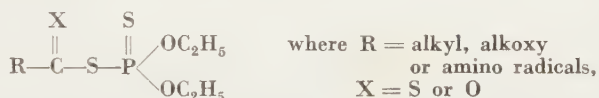
MIXED GLYCOL ESTERS

K. SZABÓ and GY. MATOLCSY

(Research Institute for Plant Protection, Budapest)

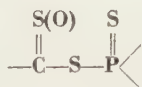
Received October 1, 1954. Revised manuscript received January 9, 1956*

In an earlier communication [1] we reported on the preparation of mixed anhydrides of O,O-diethyl monothiophosphoric acid formed with various thioacids. The new compounds of this type proved to be biologically active substances of favourable insecticidal properties.

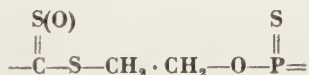


It is a general drawback of mixed anhydrides that they are unsuited for spraying purposes due to their relatively rapid hydrolysis in aqueous solutions. However, in the form of powders, they represent a valuable new type of insecticide. Thus, we endeavour to retain and, respectively, to improve these valuable insecticidal effects, and, simultaneously, to rearrange the structure which result in products of increased stability, without any limitations suitable in practice.

The simplest way to attain this was presumably the replacement of the atomic group



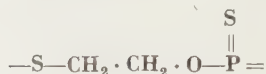
of mixed anhydrides (which group of an acidic nature contains inorganic atoms densely packed, and which may be considered as alien to cells) by the atomic group



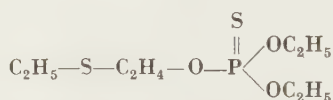
which, owing to the introduction of bifunctional organic compounds, as glycols, thioglycols, capable of forming neutral esters, was converted into a formation

* Presented June 28, 1957 by Á. GERECS.

of a more organic nature and thus more suitable in the living organism for translocation and resorption. This way appeared to be promising in producing molecules of an improved activity and stability. The type of compounds containing the group

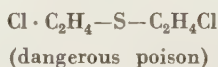
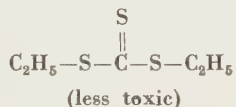


was expected to show excellent activity, as this group is also included in O-ethyl mercaptoethyl-O,O-diethyl monothiophosphate described by SCHRADER [2]. This latter compound is the active agent in one of the most efficient contact insecticidal preparations of systemic effect (of the commercial name Systox) :

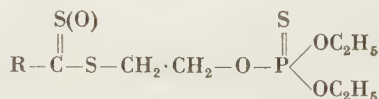


The new type of compounds were expected to have certain favourable properties.

From a chemical point of view it appeared to be of advantage that, when preparing mixed glycol esters, it is not necessary to produce ethyl mercaptane or operate with ethylene oxide, since the planned molecule can also be built up when starting from glycol chlorohydrine. On the other hand, it was expected to obtain substances of less toxicity against human beings than Systox has, because the esters of thioacids are generally less toxic than substituted diethylsulphides (*e. g.* mustard gas).



The type of compounds prepared on the basis of the previously described considerations can be presented in the following general formula

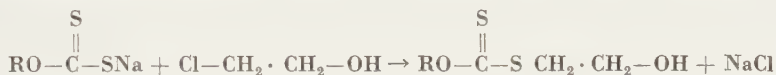


where R = methyl or alkoxy or substituted amino radical.

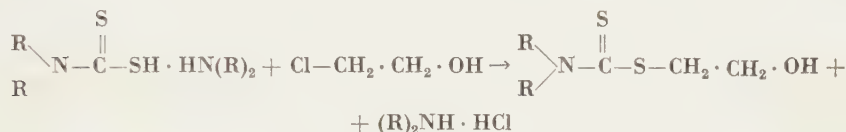
Compounds of this type can be considered as mixed esters of ethylene glycol formed with various thioacids and, respectively, dithioacids and O,O-dialkyl monothiophosphoric acid.

The products were prepared in two steps. Glycol monoesters, with only one exception were produced from the alkali or dialkyl ammonium salts of

dithioacids and from ethylene chlorohydrin according to the following equations



and



where R = alkyl groups.

It was found practical to carry out the reactions in an aqueous medium, in that glycol chlorohydrin was dropwise added, during boiling and stirring, to the 20—30% aqueous solutions of alkali xanthogenates or dialkyl ammonium dithiocarbaminates. The formation and separation of the oily glycol esters started under these conditions in several minutes, and the reaction ended in a half hour. Subsequent to the separation of oil, refining and working up of the esters and semiesters they were obtained in yields of 55—75%.

However, esterification may also be conducted in an acetonic medium. In this case the progress of reaction is indicated by the precipitation of sodium chloride. In general, this method proved suitable for the preparation of most of the glycol monoxanthogenates and glycol mono-(dithiocarbamates).

A special procedure was evolved to produce glycol mono-(methyl xanthogenate) as this compound did not form in aqueous medium or in organic solvents. When, however, small amounts of an equimolar mixture of sodium methyl xanthogenate and ethylene chlorohydrin were heated without any solvent, a pure grade product was obtained (controlled by VERBECK's method of hydroxyl determination [3]). It is difficult to control the process of preparation in this way as the exothermic reaction advances extremely rapidly.

Glycol monoesters obtained by the general methods described are oily liquids insoluble in water, but readily soluble in organic solvents.

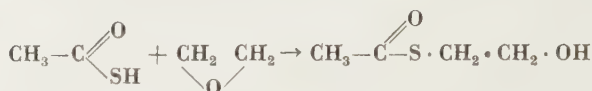
Glycol mono-dithiocarbamates were of light yellow, glycol monoxanthogenates of a vivid orange-yellow colour. As they have rather high b. p., they can not be distilled without decomposition even under highly reduced pressures. Accordingly, the products were purified by treatment with ether and by repeated washing and clarification of the ethereal solutions. Ether and eventual contaminations of lower b. p. were removed from the dried solution by distillation under reduced pressure.

Although the products obtained in this way were not of analytical purity, from the point of view of further operations, their grade of purity was satisfactory.

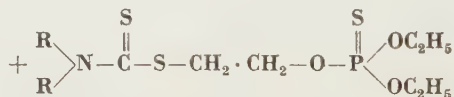
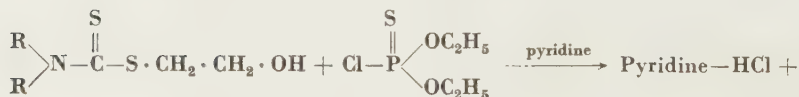
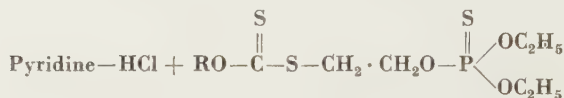
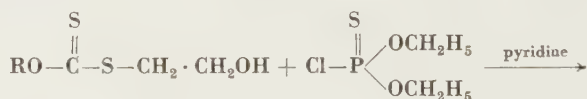
Intermediate monoesters were identified by determining the refraction indexes, hydroxyl contents by the VERBECK method and nitrogen contents by

the KJELDAHL method. When required, also elementary analysis was carried out.

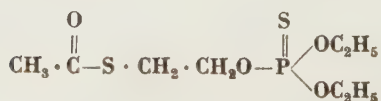
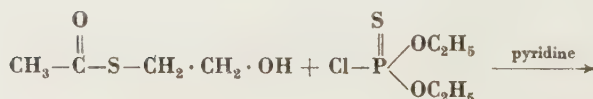
Glycol thioacetate was prepared according to NYLÉN and OLSEN [4] in contrast to the general methods described. On introducing ethylene oxide into the ethereal-alcoholic solution of thiolacetic acid, glycol monothiolacetate forms, due to the spontaneous addition of the components of extreme reactivity:



The obtained intermediates (glycol monoxanthogenate, dithiocarbamate, thiolacetate) were reacted with O,O-diethyl thiophosphoryl chloride, by the known method of preparing mixed thiophosphoric esters, according to the reaction schemes:



where R = alkyl groups, and, respectively,



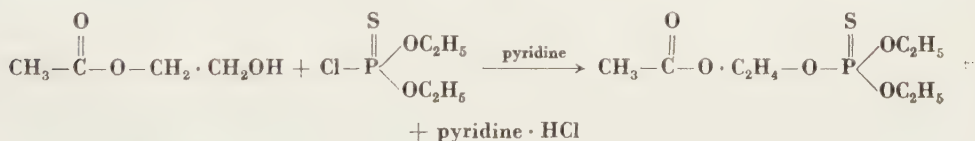
Glycol esters prepared in this way were oily liquids practically insoluble in water, which could not be purified by distillation under reduced pressure without decomposition. When heated to temperatures over 100° C, an irreversible

rearrangement may take place, isomerising O,O,O-trialkyl monothiophosphates to O,O-S-trialkyl phosphates. The latter compounds, while being strongly poisonous to humans, proved to be less efficient insecticides.

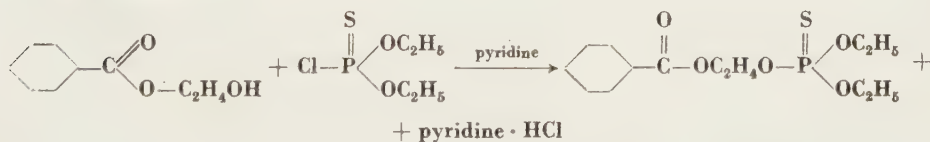
This is the reason why we restricted our work to repeated washings and resolving procedures, investigating the products in an undistilled state. Other research workers also often followed this method when preparing and studying organic phosphates.

In order to prove the important role played by the atomic group $\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{S}-\text{C}= \end{array}$ (providing certain analogy to Systox) in the structure of mixed glycol esters with respect to the activity of derivatives, a number of mixed esters were prepared where this atomic group was replaced by a normal ester bond.

One of these compounds was glycol acetate diethyl thiophosphate. Glycol monoacetate was prepared by the previously mentioned method of producing glycol esters, starting from sodium acetate, treated by ethylene chlorohydrin. The product proved to be identical to the substance obtained by ATKINSON [5] from ethylene bromide and calcium acetate. The method used for preparing the acetate was also applied when producing other esters such as glycol benzoate. It must, however, be mentioned, that by this method, glycol monoesters formed much slower and in poorer yields (about 50%) than in the case of glycol monothiocarboxyl esters. Therefore, a modified procedure was applied, in that a mixture of ethylene chlorohydrin and a sodium salt of the appropriate acid was kept for 12 hours at 100° C, filtered under suction and fractionated. Glycol monoacylates obtained in this way were reacted with O,O-diethyl thiophosphoryl chloride just as previously described :



and, respectively,



Compounds prepared by this method had been subjected to toxicological investigations as regards insects and warm-blooded animals (mice). Thanks are due to the Department of Toxicology, Research Institute for Plant Protection, Budapest, and to N. VIDÉKI and Z. FEKETE for establishing these determinations.

Toxicological values are presented in the table showing strong insecticidal actions of mixed glycol esters prepared by us. From the point of view of prac-

tical application, the relatively high toxicity on warm-blooded animals, confirmed by mice tests, reduces the value of the compounds.

Glycol thioacetate diethyl thiophosphate seems to be suitable only for insecticidal purposes, being 2,5-times as toxic as DDT.

Active compounds were obtained as well, when O-glycol mono-O,O-diethyl thiophosphate was esterified by normal carboxylic acids in place of thioacids. The presence of the ester group is, however, a prerequisite of insecticidal activity, since simple O,O,O-trialkyl thiophosphates are generally known as compounds of poor activity [2].

In the case of *glycol acetate diethyl thiophosphate* and *glycol thioacetate diethyl thiophosphate*, compounds of normal ester bond and those of thioester bond show different toxicities on warm-blooded animals. Thioderivatives, while being stronger insecticides, proved to be less toxic on warm-blooded animals. On the basis of experimental results, it seems promising to examine the possibilities of a future application of this substance in practical plant protection.

Experimental

Glycol mono-diethyl dithiocarbamate

Carbon disulphide (15,2 g; 0,2 mole) was dropwise added, under mechanical stirring, to a mixture of 29,2 g (0,4 mole) of diethylamine and 100 ml of ethanol, when, during heat development, diethyl ammonium diethyl dithiocarbamate formed. Without separating the product, gradually 16 g (0,2 mole) of ethylene chlorohydrin was added and the reaction mixture refluxed for 4 hours, cooled to room temperature, poured into water and the oily layer was separated. On repeatedly shaking with benzene, the benzene phases were combined with the previously separated oily fraction, the combined benzene solutions successively washed with water, 3% soda solution and water again, dried with anhydrous sodium sulphate. The benzene was removed by heating in water bath and distilling under a vacuum of 18 mm. The residual product was a light yellow oily liquid. Yield: 31 g (80%); $n_D^{20} = 1,5799$. Calcd. N 7,25. Found N 7,23%.

Glycol mono-ethylxanthogenate

Ethylene chlorohydrin (17,6 g; 0,22 mole) was dropwise added (in about a half hour), under boiling and mechanical stirring, to the mixture of 36 g (0,2 mole) of potassium ethyl xanthogenate and 100 ml of water. The mixture was boiled and stirred for further 15 minutes, allowed to cool, the oil separated, the aqueous phase repeatedly shaken with ether and the ethereal extract combined to the separated oily layer. After successively washing with water, soda solution and again with water, the liquid was dried over sodium sulphate, ether removed and the volatile components distilled under a vacuum of 17 mm at 100° C to afford a residue of clear, orange yellow oil with an unpleasant smell. Yield 14,6 g (44%); $n_D^{22} = 1,5802$. Calcd. C 34,8; H 5,46; S 40,62. Found C 35,82; H 5,97; S 39,6%.

Since the analytical data showed deviations from the theoretical values, distillation of the crude product from an oil bath of 150° C was attempted in a vacuum of 0,2 mm, without success. When the temperature was raised, the substance began to decompose. vacuum was reduced, frustrating any further distillation.

Glycol monomethyl xanthogenate

The mixture of 13 g (0,1 mole) of sodium methyl xanthogenate and 12 g (0,15 mole) of ethylene chlorohydrin was heated in a 100 ml round bottomed flask equipped with reflux condenser, in an oil bath at a temperature below the boiling point of ethylene chlorohydrin. In the proximity of its b. p. an extremely vigorous reaction started. Heating was immediately replaced

Formula	n_D^{20}	Effect of a 0,01% emulsion of the compound on <i>Doratis Fabae</i> in				Action of a powder containing 1% of the compound on the insects						Toxicity to mice
		1 hour	2 hrs.	5 hrs.	24 hrs.	<i>Doratis fabae</i>		<i>Musca domestica</i>		<i>Tribolium species</i>		
		as percentages of mortality				time hours	mortal-ity %	time minutes	mortal-ity %	time hours	mortal-ity %	
$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,5233	0	10	70	90	2	20	32	100	4	20	A dose of 100 mg/kg proved lethal in 10 mins.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,5428	0	16	65	100	2	80	27	100	4	90	A dose of 100 mg/kg proved lethal in 10 mins.
$i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,5249	0	10	65	73	2	100	24	100	4	80	A dose of 100 mg/kg proved lethal in 45 mins.
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,5405	0	3	20	70	2	100	31	100	4	80	A dose of 100 mg/kg proved lethal in 45 mins.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,5658	0	0	0	46	2	100	39	100	4	80	A dose of 100 mg/kg proved lethal in 45 mins.
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,5773	—	—	—	—	24	100					
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Cl=8,9%	—	—	—	—	6 24	20 100					
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,4795	—	—	70	100	1	100	—	—	—	—	A dose of 100 mg/kg was inefficient, whereas 200 mg/kg was lethal in 24 hours
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,4738	0	25	50	70	2	100	32	100	4	80	A dose of 100 mg/kg was lethal in 20 mins.
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1,5152	0	0	10	65	2	90	25	100	24	100	A dose of 100 mg/kg proved lethal in 20 mins.
DDT (as basis of comparison)								60	100	48	100	Lethal dose : 480 mg/kg

by cooling with ice bath until the reaction became smoother. Then the inner temperature was gradually raised up to the b. p. of the ethylene chlorohydrin and kept there for 15 minutes. The oily substance was separated from the precipitated sodium chloride by filtering under suction and the unchanged, respectively, excessive ethylene chlorohydrin, together with all volatile by-products, removed from the filtrate by vacuum distillation. On dissolving the residue in ether, washing repeatedly with water, drying and removing ether by distillation an orange-yellow oil with a smell similar to that of the preceding compound was obtained. Yield: 11,3 (74%). Calcd. OH 11,2. Found OH 10,9%.

Glycol monobenzoate

The mixture of 48,6 g (0,3 mole) of sodium benzoate, 32 g (0,4 mole) of ethylene chlorohydrin and 20 ml of water was kept for 12 hours at 100° in a round bottomed flask equipped with a reflux condenser, then allowed to cool. Poured into water, the oily phase was separated the aqueous phase repeatedly extracted with ether and the combined ethereal-oily solution successively washed with water, soda solution, and water again. On drying, the ether was removed and the product distilled in vacuum, the main distillate showing a b. p. of 116° under 0,2 mm pressure, giving a colourless oily substance of slightly ester-like odour. Yield 39 g (78%). Calcd. C 65,5; H 6,07; Cl 0. Found C 65,08; H 5,79; Cl 0%. $n_D^{20} = 1,5322$

S-(diethyl dithiocarbamyl)-O-(diethoxy thiophosphoryl)-monothioglycol

Water-free pyridine (7,9 g; 0,1 mole) was dropwise added, under mechanical stirring, to the mixture of 19,3 g (0,1 mole) of glycol diethyl dithiocarbamate and 18,8 g (0,1 mole) of diethoxy thiophosphoryl chloride. Care was taken to keep the temperature below 40° C. After adding the total quantity of pyridine, stirring was continued for further 60 minutes at 80°. Then the mixture was cooled to room temperature and pyridine hydrochloride separated by filtration under suction. On dissolving the filtrate by ether, washing with water containing 5% soda, and repeatedly with distilled water, the solution was dried, ether removed and the residue subjected to distillation in a vacuum of 17 mm to give 23,2 g (67%) of a light yellow and clear oil; $n_D^{20} = 1,5658$. Calcd. N 4,25. Found N 4,08%.

S-acetyl monothioglycol

Gaseous ethylene oxide (22 g; 0,5 mole) was introduced under vigorous stirring to the mixture of 38 g (0,5 mole) of thiolacetic acid and 150 ml of water-free ethanol. On removing ethanol by distillation, the residue was subjected to vacuum distillation, the principal fraction distilling between 99 and 103° at 10 mm. Yield 32 g.

S-(ethyl xanthogenyl)-O-(diethoxy thiophosphoryl)-monothioglycol

Water-free pyridine (7,9 g; 0,1 mole) was dropwise added, under stirring, to the mixture of 18,6 g (0,1 mole) of glycol ethylxanthogenate and 18,8 g (0,1 mole) of diethoxy thiophosphoryl chloride. Care was taken to keep the temperature below 40° C. The reaction mixture was further treated as previously described to yield 26,4 g (83%) of an orange-yellow oil of disagreeable odour; $n_D^{20} = 1,5428$. Calcd. S 30,2. Found S 31,8%. We had no opportunity to further refine the product.

Benzoyl diethoxy thiophosphoryl glycol

Water-free pyridine (7,9 g; 0,1 mole) was dropwise added, under stirring, to the mixture of 16,6 g (0,1 mole) of glycol benzoate and 18,8 g (0,1 mole) of diethoxy dithiophosphoryl chloride. Care was taken to keep the temperature below 40° C. The mixture was then heated up to 80° for an hour, allowed to cool, pyridine hydrochloride removed by filtering under suction, the filtrate dissolved in a fivefold volume of ether, washed with water containing 5% soda, then successively three times alone with water, dried over anhydrous calcium chloride, ether removed and the residual substance distilled at 100° in a vacuum of 17 mm to give 26,4 g (yield 83%) of a faint yellow oil of an agreeable odour; $n_D^{20} = 1,5132$. Calcd. 10,06. S Found S 9,89%.

Note. Further compounds were prepared similarly to the previously described examples. Analytical data are given in the Table.

SUMMARY

1. Mixed ethyleneglycol esters formed, on the one hand, by a carboxylic, thio- or dithio-acid and, on the other hand, by O,O-diethyl thiophosphoric acid, proved to be efficient insecticides.

2. The compounds can be prepared by reacting a salt of the appropriate carboxylic, thio- or dithio-acid with ethylene chlorohydrin and treating the obtained ethyleneglycol mono-ester with O,O-diethyl thiophosphoryl chloride in the presence of an acid-binding agent (as pyridine).

3. Of the compounds prepared, ethyleneglycolthiolacetate O,O-diethyl thiophosphate appears to be most promising with respect to practical application, as, while being only weakly toxic to warm-blooded animals (mice), it showed excellent insecticidal activity.

LITERATURE

1. K. SZABÓ, GY. MATOLCSY : Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 80 (1955).
2. G. SCHRADER : Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen (Weinheim) 1952. p. 66.
3. S. SIGGIA : Quantitative Organic Analysis (New York) 1949. p. 70.
4. P. NYLÉN, A. OLSEN : Svensk Kem. Tid. **53**, 274 ; C. A. **36**, 753 (1942).
5. E. ATKINSON : Liebigs Ann. **109**, 232 (1859).

NEUE PHOSPHORHALTIGE ORGANISCHE VERBINDUNGEN ALS INSEKTIZIDEN, III.

Gemischte Glykolester

K. SZABÓ und GY. MATOLCSY

(Forschungsinstitut für Pflanzenschutz, Budapest)

Eingegangen am 1. Oktober 1954. Umgearbeiteter Text eingegangen am 9. Januar 1956

Zusammenfassung

1. Die gemischten Ester des Äthylenglykols mit einerseits Carbonsäuren und Thio- bzw. Dithiosäuren, andererseits O,O-Diäthylthiophosphorsäure bewährten sich als aktive Insektizide.

2. Diese Verbindungen können folgenderweise dargestellt werden. Der Natrium-, Kalium- oder Dialkylammoniumsalz der betreffenden Carbonsäure bzw. Dithiosäure wird mit Äthylenglykorchlorhydrin zur Reaktion gebracht, sodann der erhaltene Äthylenglykol-Monoester in Anwesenheit einer säurebindenden Substanz (wie z. B. Pyridin) mit O,O-Diäthylthiophosphorylchlorid behandelt.

3. Von den Verbindungen dieser Reihe scheint aus praktischem Gesichtspunkt das Äthylenglykol-Thioacetat-Diäthylthiophosphat das wertvollste zu sein, weil es die stärkste insektizide Wirkung aufwies, wobei auf warmblütige Organismen nur eine schwache toxische Einwirkung beobachtet wurde.

НОВЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, КАК ИНСЕКТИЦИДЫ, III.

Смешанные эфиры гликоля

К. САБО и ДЬ. МАТОЛЬЧИ

(Исследовательский институт по защите растений, г. Будапешт)

Поступило 1 октября 1954. Переработанный текст: 9 января 1956.

Резюме

1. Смешанные сложные эфиры этиленгликоля, образованные с одной стороны с карбоновыми кислотами, тио- и дитиокислотами а с другой с О,О диэтилтиофосфорной кислотой, являются эффективными инсектицидами.

2. При получении указанных соединений натриевая, калиевая или диалкиламмонийная соль соответствующей карбоновой кислоты, или дитиокислоты подвергается действию этиленхлоргидрина и полученный таким образом этиленгликоль моноэфир обрабатывается О,О-диэтилтиофосфорилхлоридом в присутствии кислотосвязывающего вещества (пиридина).

3. С практической точки зрения из соединений данной группы самым ценным оказался этиленгликоль—тиоацетат—диэтилтиофосфат, инсектицидное действие которого самое сильное, при чем на теплокровные организмы оказывает только слаботоксичное действие.

Károly Szabó, 11 Gilbert Pl., Yonkers, N.Y., U. S. A.,

György Matolcsy, Budapest, II. Herman Ottó út 15.

ROLE OF HALOGEN ALUMINIUM ALCOHOLATES IN THE MEERWEIN—PONNDORF—VERLEY REDUCTION, IV.*

REDUCTION OF ALDEHYDES AND UNSATURATED KETONES BY A MIXTURE OF ALUMINIUM ISOPROPYLATE AND CHLORO-ALUMINIUM ISOPROPYLATE

GY. GÁL and I. KRASZNAI

(*Experimental Laboratory, United Drug and Nutrition Factory, Budapest*)

Received September 12, 1955**

On increasing the amount of aluminium alcoholate applied in the MEERWEIN reduction of ketones and aliphatic aldehydes, the duration of reaction was shortened and, in general, yields were raised. At the reduction of aromatic aldehydes into the appropriate alcohols fair yields were attained only in the case when aluminium alcoholate was used in an equivalent amount or in a small excess [1]. It was discovered in 1906 by TISCHENKO [2] that on processing aromatic aldehydes in a water-free medium with sodium, magnesium or aluminium alcoholates, ester forms in a reaction essentially identical to the CANNIZZARO reaction.

The processes of reduction and ester formation can not completely be separated, the trend of the reaction being determined by the experimental conditions, mainly the electrophil properties and the quantity of metal alkoxide applied, the temperature of reduction and the nature of the solvent. Under identical conditions, ester formation is the stronger, the more basic is the metal alkoxide applied for reduction. The electrophil character increases in the consecutive order; sodium alcoholate, magnesium alcoholate, halogen magnesium alcoholate, aluminium ethylate, aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate. In the presence of the latter, the rate of formation of the complex aldehyde: aluminium isopropylate was the highest, TISCHENKO condensation attaining its minimum value.

MEERWEIN reductions were carried out in various solvents with the purpose to find that solvent which, under otherwise identical conditions, suppresses the formation of ester the strongest. The best results were attained when reductions were conducted in halogenated aliphatic hydrocarbons, mainly in dichloroethane.

It was found by YOUNG, HARTUNG and CROSSLY [3] at the MEERWEIN reduction of crotonic aldehyde that reduction by chloro-magnesium ethylate affords crotyl alcohol in 13% yield, whereas on reducing with aluminium iso-

* Part III. *Acta Chim. Hung.* **10**, 217 (1956).

** Presented June 29, 1956 by E. SCHULEK.

propylate, yields ranged 36% in *m*-xylene, 40–45% in benzene and 58–60% in isopropylalcohol. When crotonic aldehyde was reduced by a mixture of aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate, crotyl alcohol was obtained in 62–64% in an isopropylalcoholic and in 70% yield in a dichloro-ethanic solution.

In an earlier paper of ours it was mentioned [4] that we succeeded, as proved by measuring the acetone formed, in an analytical scale reducing phenolaldehydes not reducible by the MEERWEIN process, on applying an extremely great excess (30–50 fold quantities) of a mixture of aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate. The reduced product was not isolated.

Salicylic aldehyde has been reduced by FERRIER [5] to saligenine in a solution of secondary butylalcohol, with the use of aluminium-sec. butylate. However, reduction does not lead to the expected results with the majority of phenolic aldehydes, as insoluble aluminium phenolates precipitated from the reaction mixture. Even after prolonged heating, mostly unchanged initial substance was present. Only a small quantity of ester and alcohol corresponding to the aldehyde applied, could be isolated and detected, respectively. The modified form of the MEERWEIN process secured the reduction of a greater quantity of phenolic aldehydes. Aluminium phenolates, in general, proved to be soluble in dichloro-ethane. In the majority of cases, the aluminium isopropylate complex of the alcohol formed during reduction precipitated from the solution.

Side reactions occurring at the MEERWEIN reduction of aldehydes and unsaturated ketons were eliminated by MACBETH and MILLS [6] in that the solution of the oxo-compound to be reduced was slowly added to the hot solution of aluminium isopropylate. By this procedure, the formation of a high concentration of oxo-compound during reduction was prevented. However, this technique is only successful when the alcohol formed on reduction does not suffer

Reduced compound	Yield	Yield in literature
Mesityl oxide	78%	18% [7] 23% [5] 73% [8] 80% [6]
Benzylidene acetone	84,5% of distilled product	28% [5] 96% of crude product [6]
Cinnamylidene acetone	75%	70–80% [6]

a secondary rearrangement under the effect of a prolonged heating with aluminium isopropylate. Reduction of unsaturated ketones at low temperatures could be carried out by this modified method in fair yields. The present experiments proved that not only the concentration of the ketone to be reduced, but also the temperature of reduction, effect the side reactions to an appreciable extent.

When carrying out the reduction of dibenzylidene acetone by the modified method, the formation of ether (carbinol and isopropylalcohol formed) could not be eliminated.

Experimental

Technique of reduction

I. Aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate were dissolved [9] in a measured quantity of solvent (isopropylalcohol, benzene, dichloro-ethane, xylene, toluene) in a round-bottomed flask equipped with stirrer, dropping funnel and reflux condenser and closed with a CaCl_2 -tube. The oxo-compound to be reduced was added at room temperature in portions or all at once. When the reduction was completed, the end point being detected by observing the formation of acetone, the reaction mixture was processed according to the properties of the reduced product.

II. Subsequent to preparing a solution of a mixture 2/3 : 1/3 of aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate in isopropylalcohol (aluminium isopropylate being produced in the presence of carbon tetrachloride[9]), reduction was conducted as under I.

Processing the reaction mixture

A) On completing reduction, the solvent was removed by distillation at a temperature of about 40°C under reduced pressure. The residual viscous substance (the mixed aluminium alcoholate of the formed alcohol and of isopropylalcohol + aluminium isopropylate) was decomposed, on cooling to $0-5^\circ\text{C}$, by a neutral solution of sodium tartrate, the reduced product separated by extraction from the aqueous phase containing the aluminium salt. On removing the solvent by distillation, the crude alcohol was refined by distillation or recrystallization and identified.

B) Same process as under A), with the difference, however, that the residual thick oil obtained after removing the solvent was allowed to stand for 24 hours. The complex and excess aluminium isopropylate decomposed during this period, under the action of air moisture, and became converted into a powder. This substance was

1. either dropwise added, during stirring and cooling, to an aqueous solution of sodium tartrate and the mixture processed as under A),

2. or the carbinol formed during reduction extracted by 90% ethanol.

Table

Name and physical constants of oxocompound subjected to reduction	Method of reduction		Moles of			Solvent	Name and physical properties of product of reduction	Yield %	Literature	Note
	reduction	process- ing	oxo- com- pound	Al iso- propyl- ate	Chloro Al isopropyl- ate					
Crotonic aldehyde. B.p. 102—103°	I	A	0,2	0,2	0,1	i-C ₃ H ₇ OH 200 + 100 ml	Crotylalcohol, b.p. 118—120°	64		a)
Crotonic aldehyde	I	A	0,2	0,2	0,1	Dichloroethane 200 + 100 ml	Crotylalcohol b.p. 118—120°	70		a)
Cinnamic aldehyde B.p.20 mm: 130°	II	B.1	0,2	0,4	0,1	i-C ₃ H ₇ OH 200 + 250 ml	Cinnamylalcohol m.p. 32—33°; b.p.3 mm: 104°	92	[6] 80% [3] 68%	b)
α -Methylcinnamic alde- hyde. B.p.14 mm: 123—124°	I	B.1	0,2	0,2	0,05	i-C ₃ H ₇ OH 200 + 100 ml	α -Methylcinnamylalcohol m.p. 20—21°; b.p.6 mm: 119—120° n _D ²⁵ = 1,5699 m.p. of dibromide: 86—87°	79,9	[10] [11]	c)
Vanillin. M.p. 81°	I	B.2	0,1	0,1	0,05	i-C ₃ H ₇ OH 250 + 300 ml	Vanillin and vanillic ester			d)
Vanillin	I	B.2	0,1	0,1	0,05	Dichloroethane 250 + 300 ml	Vanillylalcohol and ester m.p. 115° m.p. of dibenzoyl compound 121°	63	[12]	e)
4-Oxy-benzaldehyde. M.p. 115°	I	A	0,1	0,1	0,05	Dichloroethane 300 + 300 ml	4-Oxy-benzylalcohol m.p. 124—125° diacetyl compound, m.p. 75°	45,6	[13]	f)
Salicylaldehyde. B.p.17mm: 84°	I	B.1	0,1	0,1	0,05	Dichloroethane 300 + 200 ml	Salicylic alcohol (saligenin) m.p. 86°	72	[5]	
Mesityloxide. B.p. 129—130°	I	A	0,2	0,1	0,3	Benzene 200 + 50 ml	α , γ , γ -Trimethyl allylalcohol b.p. 138—140° dinitrobenzoate, m.p. 83—84°	78	[6]	g)
Benzylidene acetone. M.p. 42°	I	A	0,2	0,2	0,1	i-C ₃ H ₇ OH 200 + 100 ml	1-Phenyl-butene-1-01-3 B.p.2 mm: 117—120°	84,5		h)
Cinnamylidene acetone M.p. 68°	I	A	0,2	0,2	0,1	Dichloroethane 200 + 100 ml	1-Phenyl-hexadiene-1,3-01-5 m.p. 66°	75,3	[6]	

Notes to the table

a) In the column: Solvent, the first number denotes the volume of the reducing agent applied, whereas the second number shows the volume of solvent used for dissolving the oxo-compound.

b) The clear solution began to be turbid 2 hours after the addition of cinnamic aldehyde, the complex cinnamylalcohol-aluminium isopropylate appearing later on, as a lemon-yellow amorphous precipitate. The complex containing 0,3 mole of aluminium was decomposed by 80 ml of a 40% neutral solution of sodium tartrate of pH 7,5—8,0.

c) No yield is disclosed in literature,

d) During addition of vanillin solution, a precipitate appeared and the liquid first turned light green, and later became ever darker. After 6 hours an appreciable amount of dark green substance precipitated,

e) The dibenzoate of vanillylalcohol was prepared in a pyridine solution by benzoyl chloride, recrystallizing the crude product from ethanol,

f) Crude 4-oxy-benzylalcohol obtained on processing the reaction mixture was recrystallized from a mixture of ethylacetate and chloroform. On reducing 4-oxy-benzaldehyde in an isopropylalcoholic solution, a dark blue substance precipitated, similarly to that observed on the reduction of vanillin (see under d)),

g) The solution obtained on decomposing the reaction mixture by sodium tartrate was subjected to steam distillation, trimethyl allylalcohol extracted from the distillate by ether, the ethereal solution dried, ether removed by distillation, and the residual oil fractionated by the use of a semi-micro Widmer column,

h) Reduction of benzylidene acetone afforded 1-phenyl-butene-1-ol-3 in 47% yield in a xylene solution, in 60% yield in a benzene solution and in 85% yield in a dichloro-ethane solution, respectively.

When applying dichloro-ethane as a solvent, phenolic aldehydes (vanilline, 4-oxy-benzaldehyde, salicylic aldehyde) were successfully reduced into the corresponding alcohols. Unsaturated ketones (mesityloxide, benzylidene acetone, cinnamylidene acetone) were reduced by the modified MEERWEIN process in fair yields. It was found that the side reactions occurring during reduction depended not only on the concentration of the ketone to be reduced [6], but also upon the temperature of processing.

SUMMARY

The TISCHENKO condensation occurring at the reduction of aldehydes as a side reaction can be eliminated by applying a modified MEERWEIN reduction (using aluminium isopropylate + chloro-aluminium isopropylate at a low temperature, without removing acetone by distillation).

LITERATURE

1. R. ADAMS: Organic Reactions, Vol. II. 201.
2. N. TISCHENKO: J. Russ. Phys. Chem. Soc. **38**, 482 (1906).
3. W. G. YOUNG, W. H. HARTUNG, F. J. CROSSLEY: J. Am. Chem. Soc. **58**, 100 (1936).
4. I. SIMONYI, G. TOKÁR: Acta Chim. Hung. **10**, 217 (1956).
5. R. FERRIER: Comptes rend. **220**, 460 (1945).
6. A. K. MACBETH, J. A. MILLS: J. Chem. Soc. **1949**, 2646.
7. J. KENYON, D. P. YOUNG: J. Chem. Soc. **1940**, 1547.
8. A. ROUVÉ, M. STOLL: Helv. Chim. Acta **30**, 2216 (1947).
9. GY. GÁL, G. TOKÁR, I. SIMONYI: Acta Chim. Hung. **7**, 421 (1955).
10. BERNHAUER, SKUDRZYK: J. prakt. Chem. **155**, 312 (1940).
11. P. G. STEVENS, C. W. ALLENBY, A. S. DU BOIS: J. Am. Chem. Soc. **62**, 1424 (1940).
12. GOETHALS: Chem. Zentr. **1937**, I. 580.
13. AUWERS, DAECKE: Ber. **32**, 3374 (1899).

DIE ROLLE DER HALOGENALUMINIUMALKOHOLATE BEI DER MEERWEIN— PONNDORF—VERLEYSCHEN REDUKTION, IV

Reduktion von Aldehyden und ungesättigten Ketonen durch ein Gemisch von Aluminium-
isopropylat und Chloraluminiumisopropylat

GY. GÁL und I. KRASZNAI

(Versuchslaboratorium der Vereinigten Arzneimittel- und Nährstoffabrik, Budapest)

Eingegangen am 12. September 1955

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde durch eine Modifizierung der MEERWEINSchen Reduktion (Anwendung von Aluminiumisopropylat mit Chloraluminiumisopropylat, niedriger Temperatur, ohne Acetondistillation) das Maß der bei der Reduktion von Aldehyden als Nebenreaktion auftretenden TISCHENKOSchen Kondensation wesentlich herabgesetzt. Bei Anwendung von Dichloräthan als Lösungsmittel können phenolische Aldehyde (wie Vanillin, 4-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd) zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Die modifizierte MEERWEINSche Reduktion ergab gute Ausbeuten bei der Reduktion von ungesättigten Ketonen (wie Mesityloxyd, Benzylidenacetone, Cinnamylidenacetone). Es wurde gefunden, daß die bei dieser Reduktion auftretenden Nebenreaktionen nicht nur von der Konzentration des zu reduzierenden Ketons, sondern auch von der bei der Reduktion angewandten Temperatur abhängig sind.

РОЛЬ ГАЛОИДОАЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТОДОМ МЕРВЕЙНА—ПОНДОРФА—ВЕРЛИ, IV.

Восстановление альдегидов и непредельных кетонов смесью изопропилата
и хлоризопропилата алюминия

Д. ГАЛ и И. КРАСНАИ

(Исследовательская лаборатория объединенного завода фармацевтических препаратов
и питательных концентратов, г-будапешт)

поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

Видоизмененным методом восстановления Мервейна (изопропилат + хлоризопропилат алюминия, низкая температура, без отгонки ацетона) удалось снизить конденсацию Тыщенко, возникающую в качестве побочной реакции при восстановлении альдегидов. Применяя в качестве растворителя дихлорэтан, удалось восстановить фенольные альдегиды (ванилин, 4-оксибензальдегид, салициловый альдегид) в соответствующие спирты. Непредельные кетоны (мезитилоксид, бензилиденacetone, циннамилиденacetone) восстанавливаются с хорошим выходом с помощью видоизмененного метода восстановления Мервейна, при чем установлено, что происходящие в процессе восстановления побочные реакции зависят не только от концентрации восстанавливаемого кетона, но и от температуры восстановления.

György GÁL 134 Morris Ave., Summit, N. J., U. S. A.

Mrs. István KRASZNAI Budapest, X. Keresztúri út 30.

IONIC RADII AND THE LAW OF MULTIPLE PROPORTIONS

A. F. KAPUSTINSKY

(*Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences USSR, Moscow*)

Received November 25, 1955*

Two fundamental laws of crystallography found empirically are known: the law of the constancy of angles and the law of rationality, which latter states that the ratio of the parameters of any crystal face, measured in units of the axes can always be expressed by simple integers [1]. These laws appear to be equivalent to the two fundamental laws of chemistry: namely, to the law of constant compositions of chemical compounds and to that of multiple proportions. All these general statements are logical consequences of the actual existence of atoms and molecules. Without the atomic theory, these laws would be rather obscure and difficult to interpret, not only lacking internal harmony but also physical sense. The mentioned laws express namely the same basic fact, the discrete nature of material, in different ways: chemistry operating with parameters of mass whereas crystallography with those of steric forms.

Although the mentioned general laws of crystallography and chemistry are of extreme importance, demonstrating the specificity of the chemism of atoms in a strikingly comprehensible way, there are certain exceptions to these rules. As demonstrated by KURNAKOV [2], there exist not only compounds of a constant but also of a changing composition in chemistry, the so-called daltonides and berthollides. The latter do not give rise to characteristic singular points in the plot of any property against composition, within the range of existence of a homogeneous phase. Nevertheless, they are to be regarded upon as independent chemical compounds with the same right as the daltonides. To a great extent crystal chemistry facilitates in clearing up this problem. Namely, in the case of isolated molecules (gas) there is no exception to the rule of constant composition and of multiple proportions, and there exist but few exceptions of typical ionic lattices where the possibility of replacement of ions of different charges by one another can not be interpreted by purely electrostatical considerations. In contrast to that, such replacements seem to be *a priori* possible with covalent and intermetallic compounds where components can be relatively readily varied. Therefore, it is quite obvious that crystals of this type can be

* Presented June 28, 1957 by G. SCHAY.

considered as compounds of varying compositions. Just as in chemistry there are known deviations from the laws of constant composition and of multiple proportions and these can be readily interpreted, it is not difficult to predict the occurrence of certain exceptions to the fundamental laws of crystallography as well. Since the fundamental rules represent consequences of the atomic nature of matter, exceptions to these rules (which are abstractions of reality to an extreme degree) are similarly based on the atomic structure of crystals. Also the faces of crystals are often rather far from a plane structure and sometimes show natural irregularities of a not negligible order of magnitude. The experiments of TOLANSKY [3] showed the occurrence, on certain crystals, of reliefs exceeding 1000 Å, which can be compared, in human dimensions, to the unevenness of a 1000 meters high mountain on the surface of the earth. Thus, it is obvious that the constancy of crystal angles and the rationality of parameters have but a relative meaning, these rules being of the nature of limiting laws, to be considered as statistically valid. This, of course, does not reduce their value as generalisations, expressing very important peculiarities of the solid state.

The above give rise to a quite natural question. If the multiplicity and constancy of proportions appear in chemistry and crystallography as consequences of the discrete nature of matter, are these rules also valid, to a certain degree, in the minute dimensions of the structural components, atoms and ions, of crystal chemistry? The study of this problem seems to be of special interest since, referring to the mass of atoms, it was first raised by PROUT, more than a hundred years ago (formation of higher atoms by "polymerisation" of hydrogen atoms). Later on, the discovery that atomic weights are not integers, gave a negative answer to the question, whereas recently the discovery of isotopes secured a positive response, because the atomic weights of isotopes proved to be integral multiples of the nucleon's weights.

Following the trend of this simple analogy, it would be expected that the principle of the multiplicity of the proportions, applied to single atoms and ions should involve the multiplicity of the dimensions of all atoms and ions, with respect to the dimension of the smallest particle. It is, however, known that this expectation is not verified at all. Nevertheless, the problem can be solved in another way, namely, by starting from the relative "thicknesses" of different electron shells (K, L, M, N, O, P, etc.). This is extremely simple in the case of particles possessing spherical symmetry, since the distances in question correspond to two consecutive minima of radial electron density. In principle, there are no obstacles in calculating these minima, securing in this way a solution of the problem clear from the point of view of both geometry and theoretical physics. Indeed, ODIOT [4], on using the HARTREY function, quite recently obtained rather satisfactory results for a number of chemical elements, approximating the data furnished by the method of minima for radial density.

However, the procedures mentioned are rather complicated and the results obtained are relatively limited. In the following, another method of solving the problem will be disclosed presenting in detail the required theoretical fundamentals. The proposed method proves in a simple and convincing way that the multiplicity of proportions actually appears in atomic and ionic dimensions as well.

Let us start with the investigation of particles most reliably defined and best approaching spherical symmetry as regards their electron system: namely ions of the rare gas type. Cations will be first examined.

Electrons of ions (and of atoms) may be classified in two groups, sharply differing from one another: the electrons in the shell K nearest to the atomic nucleus (two-electrons orbital) constitute a separate group, whereas all other

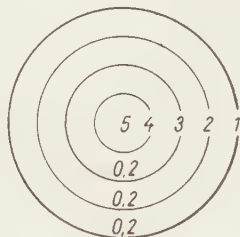


Fig. 1. Schematic diagram of the correlation between the dimensions of the K shell and ionic valence

electrons belong to the second group (in the case of ions of the rare gas type groups of eight electrons).

The K-electrons, nearest to the atomic nucleus, form a spherical shell the dimension of which is in close correlation to the ionic charge. This can be proved as follows.

Investigation of the GOLDSCHMIDT system [5], the most reliable system of ionic radii, shows that Me^{4+} ions rather rarely occur in lattices, whereas Me^{5+} ions in fact do not exist at all. Accordingly, these dimensions can only be approximately evaluated. The ions of the second period of the MENDELEEV system of elements are representants of the rare gas ions, with solely a K shell, lithium ion being the greatest, quinquivalent nitrogen ion (0,1 Å) the smallest. Restricting ourselves in all further calculations to an accuracy of 0,1 Å, the radius of the latter ion may be practically regarded as zero.

From the lithium ion on, the dimension of the K shell shows a linear decrease with the raise of ionic charge (η), so, in view of the above considerations:

$$K = 0,2 (5 - \eta) \quad (1)$$

This thickness of the K shell represents ionic radius altogether (Fig. 1) since the dimensions of the nuclei are negligibly small. Equation (1) proves to be satisfactorily valid, except in the case of Be^{2+} (cf. Table I)

The correlation between size and charge is very slight for all other electron shells beyond the K shell, these shells being relatively distant from the nucleus. For these outer shells, the following interesting regularity could be disclosed: the "thickness" of each shell has the same value of $0,23 \text{ \AA}$. Roughly expressed, atoms or ions are covered, depending on the complexity of their structure, by successive electron shells of practically identical thickness (Fig. 2).

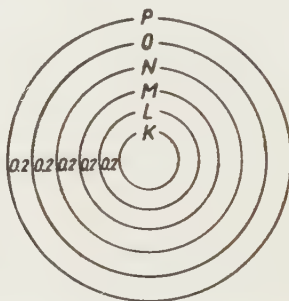


Fig. 2. Schematic diagram showing ionic radii as multiples of the standard distance $0,20 \text{ \AA}$

Accordingly, ionic radii may be expressed by the simple formula

$$r = K + L, M, N, O, P \dots \quad (2)$$

with a separate term for the K shell, or replacing the latter on the basis of equation (1)

$$r = 0,2 (5 - \eta) + 0,2 n \quad (3)$$

where n is the number of quantum states occupied in the ion, beyond the K shell.

On substituting the value $m = n + 1$ of the principal quantum number of the outermost shell

$$r = 0,2 (5 - \eta) + 0,2 (m - \eta) \quad (4)$$

or

$$r = 0,8 + 0,2 (m - \eta) \quad (4a)$$

The results of calculations carried out by equation (4) are compared in Table I to the data of GOLDSCHMIDT. The value of the ionic radius for francium originates from IATSIMIRSKY [6], whereas those of radium and thorium are the values found by ORMONT [7]. The value for the radius of B^{3+} was established by

interpolation, making use of the data for ionic radii of Be^{2+} and C^{4+} ions. The ZACHARIASEN values [8] for actinium were recalculated to correspond with the GOLDSCHMIDT system.

Table I

Investigation of multiplicity of ionic dimensions [test of equation (4)]. Radii of ions of the rare gas type, Å

Element	Values according to		Element	Values according to	
	eq. (4)	GOLDSCHMIDT		eq. (4)	GOLDSCHMIDT
Lithium	0,8	0,8	Boron	0,4	0,3
Sodium	1,0	1,0	Aluminium	0,6	0,6
Potassium	1,2	1,3	Scandium	0,8	0,8
Rubidium	1,4	1,5	Yttrium	1,0	1,1
Caesium	1,6	1,6	Lanthane	1,2	1,2
Francium	1,8	1,9	Actinium	1,4	1,4
Beryllium	0,6(!)	0,3	Carbon	0,2	0,2
Magnesium	0,8	0,8	Silicon	0,4	0,4
Calcium	1,0	1,1	Titanium	0,6	0,6
Strontium	1,2	1,3	Zirconium	0,8	0,9
Barium	1,4	1,4	Cerium	1,0	1,0
Radium	1,6	1,5	Thorium	1,2	1,1

As can be seen from the data in Table I, beryllium is the only element showing a marked deviation, all others following the discovered regularity, within the defined limits of accuracy. The accordance appreciable exceeds that found with the generally known rules of DULONG—PETIT, TROUTON and HUME—ROTHERY.

Indeed, as concerns the DULONG—PETIT rule, PARTINGTON's critically compiled table [9] for 28 elements shows rather marked and rough deviations in the case of four elements: beryllium, boron, silicon and carbon.

However, even with elements where the DULONG—PETIT rule appears to be valid to a satisfactory extent, relative deviations of the experimental data from the theoretical value often exceed the limit given in the present discussion.

As regards TROUTON's rule, its accuracy is not better than 10% in the cases where it can be considered as valid, *i. e.* with non-associated liquids. This is the reason why more than twenty attempts were made [9] to improve the reliability of this rule.

The situation is the same with the HUME—ROTHERY rule, broadly used in the theory of alloys. Of the 31 systems studied, 6 systems showed appreciable

deviations by a factor of two to three (between theoretical and experimental data) as concerns the ratio of the number of valence electrons to that of atoms in the phases β , γ and ε .

Similar calculations, although at a lower accuracy, can be made in connection with atomic radii as well. Namely, in the case of a rare gas structure, the difference between atomic and ionic radii is an identical, approximately constant value. It appears that the difference of 0,20 found in Table I reappears here, indicating the existence of a "universal thickness" of electron shells. The number of deviations proved to be, however, higher in this case, quite as was expected, since six exceptional deviations exceeding 0,1 Å were found in a group of 26 atoms studied, against only one case with the cations investigated. Even in the case of cations of the ideally simple and symmetrical rare gas structure, for which the most reliable data of ionic radii are available, a claim to higher accuracies (*e. g.* up to hundredths of Å, which values can be readily measured) would be quite illusory. First of all, in the range of hundredth Å-s, there is no additivity, not even with respect to the radii themselves, and, moreover, it would be quite improbable that the volume either of atoms or of ions should increase by a stratification of electron shells of accurately identical thickness.

The regularity disclosed in the present discussion in principle establishes that electron density monotonously decreases as a function of the distance of the electron level from the nucleus, in qualitative agreement with wave mechanical calculations. However, this is not of essential importance in the present plan of attack to our problem. The main issue of this investigation is to find that (with only one exception) all ideally spherical ions of the rare gas type examined by us, unambiguously show a multiplicity in their dimensions, both as regards the K shells nearest to the nucleus repeating a standard unit of 0,20 Å, and the other shells (L, M, N, O, P, Q, etc.) built up of $m-1$ -fold repetitions of the same unit of 0,20 Å.

What is actually the physical meaning of this regularity and how far is it in accordance with wave mechanical aspects of atomic structure?

The attraction of electrons to the positive nucleus has to be considered as the action of the positive charges accumulated in the centre of the atom. Since these forces decrease with the distance, it is quite obvious that the first layer of electrons in the quantum level K is appreciably affected by them. Therefore, the dimensions of this shell are determined mainly by the number [9] of positive charges of the cation [$r = 0,2 (5 - \eta)$]. By the same considerations, it can be understood that the dimensions of the farther lying completed shells L, M, N, O, P show but a slight correlation to the number of positive charges of the cation. The fact stated by us, namely that the consecutive completed shells following after shell K possess an identical constant thickness, indicates that electron density at each given quantum level decreases as a function of the distance from the nucleus.

Qualitatively, this statement is in accordance with the mechanical wave aspect of the atom. As an example, the results of quantum mechanical calculations referring to the potassium ion [7] are presented in Fig. 3, confirming a steep decrease of electron density at the consecutive quantum levels, from level L on, parallel to the increase of the distance from the atomic nucleus.

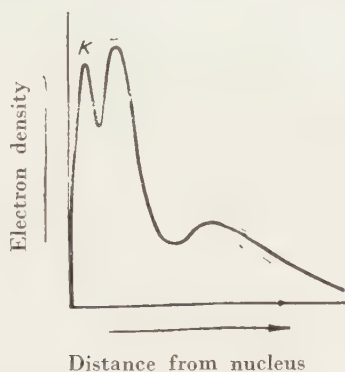


Fig. 3. Distribution of electron density in the potassium ion, at various quantum levels (K, L, M) according to wave mechanics. The graph is limited by the length of the actual ionic radius

On the basis of the simple regularity discussed in the present paper, we are able to resume the general proposition of the problem in the manner mentioned at the beginning. As a conclusion, following results may be emphasized:

1. The multiplicity and constancy of proportions is, both in crystallography and in chemistry, the consequence of the corpuscular (atomic) structure of matter.

2. The constancy and multiplicity of proportions appears similarly in atomic (ionic) dimensions, obviously owing to the corpuscular (electronic) structure of the particles (atoms and ions) by which the crystal lattice is built up. All electron levels of the cations of the rare gas type (except K shells nearest to the nucleus) have a "thickness" of the order of magnitude of 0,20 Å. In this way, the dimensions of the ions result by a $(m-1)$ -fold repetition of this standard value, with addition of the radius of the K shell.

SUMMARY

The law of the constancy of angles and the law of integral parameter ratios in crystallography are stated to have their equivalent counterparts in chemistry, in the respective laws of constant compositions and that of multiple proportions, all these being consequences of the atomic structure of matter. It is shown that the law of multiple proportions also manifests itself in the size of the constituents of crystals, more especially for cations with rare gas structure.

LITERATURE

1. See e. g. A. V. SHUBNIKOV, E. E. FLINT, G. B. BOKY : Основы кристаллографии (Fundamentals of Crystallography), (Acad. Sci. USSR, Moscow—Leningrad), 1940. (in Russian).
2. N. S. KURNAKOV : Введение в физико-химию анализ (Introduction to Physico-chemical Analysis), (Leningrad) 1928 (in Russian).
3. S. TOLANSKY : Proc. Roy. Soc. (London) **A 184**, 41 (1945).
4. S. ODIOT : Compt. rend. **237**, 1399 (1953).
5. V. M. GOLDSCHMIDT : Crystal Chemistry (Russian translation edited by V. G. CHLOPIN) (ONTI, Leningrad), 1937 ; V. M. GOLDSCHMIDT : Ber. **60**, 1263 (1927).
6. K. B. IATSIMIRSKY : Ж. Общ. хим. (J. General Chem.) **13**, 180 (1953).
7. B. F. ORMONT : Структура неорганических веществ (Structure of Inorganic Materials) (GTTI Moscow—Leningrad) 1950 (in Russian).
8. W. ZACHARIASEN : Phys. Rev. **73**, 1104 (1948).
9. J. PARTINGTON : An advanced treatise on physical chemistry, vol. 2, 1951. and vol. 3, 1952.
10. T. MOLLER : Inorganic Chemistry, an advanced textbook, 1952.

IONENRADIEN UND DAS GESETZ DER MEHRFACHEN GEWICHTSVERHÄLTNISSE

A. F. KAPUSTINSKY

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der URSS, Moskau)

Eingegangen am 25. November 1955

Zusammenfassung

Es wird die Gleichwertigkeit der kristallographischen Grundgesetze der Konstanz der Kristallwinkel und der rationalen Parameterverhältnisse mit den chemischen Grundgesetzen der konstanten Zusammensetzung und der multiplen Proportionen diskutiert. All diese Gesetze ergeben sich als eine unmittelbare Konsequenz des atomaren Aufbaus der Materie. Verfasser findet, daß das Gesetz der multiplen Proportionen auch für die Radien der elementaren Bausteine der Kristalle, insbesondere bei Kationen vom Edelgastyp als gültig erscheint.

ИОННЫЕ РАДИУСЫ И ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

(Институт общей и неорганической химии, Академии Наук СССР, Москва.)

Поступило 25 ноября 1955 г.

Резюме

В настоящей заметке рассматривается эквивалентность основных положений кристаллографии о постоянстве углов между гранями и о целочисленности отношений параметров граней, эквивалентны основным положениям химии о постоянстве состава и кратности весовых отношений, являющаяся следствием атомного строения материи. Показано, что закон кратных отношений проявляется и в размерах самих строительных единиц кристалла — катионов построенных по типу благородных газов.

Prof. Dr. A. F. KAPUSTINSKY Moscow, USSR.

DETECTION OF URANIUM(VI) BY SALICYLIC ALDOXIME

GY. ALMÁSSY

(Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Debrecen)

Received March 17, 1956*

Salicylic aldoxime readily lends itself to chelate formation with various metal ions, due to its ortho-positioned —COOH— and —CHNOH— groups. According to the investigations of FLAGG and FURMAN [1], the ions Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , OsO_4^{2-} , Mg^{2+} , VO_3^- , UO_2^{2+} , Ce^{4+} and Au^{3+} form precipitates and, respectively, coloured complexes with salicylic aldoxime. Besides, salicylic aldoxime was proved suitable for the quantitative determination of Cu^{2+} [2], Ni^{2+} [3], Zn^{2+} [4], Pb^{2+} [5], Pd^{2+} [6], Fe^{3+} [7] and Bi^{3+} [8] as well.

In addition, as it was proved by our investigations, salicylic aldoxime with molybdate ions yields brown colouration and with titanium(IV) ions a yellow colouration and precipitate, respectively.

The colour reaction of salicylic aldoxime with uranyl ions was subjected to a thorough investigation. Up to the present, the broad utilization of this reaction for the detection of uranium was inhibited by the interfering action of alien ions which react simultaneously with the reagent. It was attempted to convert the reaction into a form suitable for the detection of uranium in the presence of alien ions as well. This was achieved by using disodium ethylenediamine tetraacetate (complexone III) which, on one hand, masks most of the alien metal ions and, on the other hand, enters the uranyl salicylic aldoxime complex, forming coloured complexonates.

Whilst salicylic aldoxime in an alkaline solution of uranyl ions forms an orange complex, a reddish-brown product appears in the presence of complexone III.

Tests were carried out as follows. Uranium(VI) solution (1 ml) was acidified in a test tube by 0,5 ml of 1,0 *N* hydrochloric acid, then 0,5 ml of a saturated aqueous solution of salicylic aldoxime and 1 ml of a saturated complexone III solution was added. On making the solution alkaline after 1 minute with 0,5 ml of concentrated ammonia, a reddish-brown complex formed. The blank test, free of uranyl ions, shown on alkalinisation a faint yellowish-green colour.

* Presented May 24, 1957 by L. ERDEY.

It must be noted that the previous acidification is of essential importance, since no reddish-brown complex forms when salicylic aldoxime and complexone III are added to an alkaline solution, due to the presence of inefficient diuranate ions.

The test is rather sensitive, 5 μg of uranium being readily detectable in 1 ml of solution.

The results of investigations on the action of alien ions in the test are presented in Table I.

Table I

Alien ion	Quantity of mg-ions masked by complexone III	Apparent reaction in absence of complexone III	Alien ion	Quantity of mg-ions masked by complexone III	Apparent reaction in absence of complexone III
Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	10	—	As^{3+} , As^{5+}	5	—
Mg^{2+}	10	—	Sb^{3+} , Sb^{5+}	5	precipitate
Zn^{2+}	10	—	Sn^{2+} , Sn^{4+}	5	precipitate
Mn^{2+}	3	precipitate	K^+ , Na^+ , NH_4^+	100	—
Al^{3+}	1,6	precipitate	Cl^-	200	—
Cd^{2+}	10	—	Br^-	50	—
Fe^{3+}	0,2	red colour	I^-	50	—
Mo^{6+}	3	brown colour	NO_3^-	200	—
V^{5+}	4	brown colour	NO_2^-	interferes	yellow colour
Cu^{2+}	0,1	precipitate	SO_4^{2-}	200	—
Co^{2+}	0,2	brown colour	PO_4^{3-}	50	—
Ni^{2+}	0,1	blue colour	BO_3^{3-}	30	—
Cr^{3+}	0,1	precipitate	ClO_3^-	4	—
Ti^{4+}	0,03	yellow colour or precipitate	BrO_3^-	4	—
Zr^{4+}	10	precipitate	IO_3^-	4	—
Th^{4+}	6	precipitate	SO_3^{2-}	100	—
			F^-	50	—

Table I also shows the reaction of alien ions in the absence of complexone III.

If the quantity of alien ions present exceeds the amounts quoted in Table I, a previous separation of uranium from alien metals is necessary. Since uranyl nitrate can readily be extracted by ether from a nitric acid solution, this is a relatively simple operation. On shaking a solution completely free of chlorides, of about 7,0 *N* concentration referring to nitric acid, approximately 70% of total uranyl content enters the ethereal phase. Subsequent to removal of ether by suction and evaporation, the dry residue was dissolved in 1 ml of distilled

water and 0,5 ml of 1,0 *N* hydrochloric acid, the solution transferred to a test tube and the reaction conducted.

Extraction was carried out with ether, which was not previously freed from peroxide traces. On evaporation, peroxide traces caused detonations, which may be avoided by using completely peroxide-free ether.

Simultaneously to the extraction of uranium also other metal ions dissolve in the ethereal extract [9], they, however, do not interfere with the test in the presence of complexone III, due to their negligible quantities.

The salicylic aldoxime test of uranium has successfully been applied to the detection of uranium in Hungarian coal ash samples.

Detection of uranium in coal ashes

Owing to the appreciable quantities of Fe_2O_3 and Al_2O_3 in coal ashes, separation by ether was applied prior to the salicylic aldoxime test.

The technique of the test was as follows. On dissolving 1 g of ignited coal ashes with 5 ml of concentrated nitric acid in a porcelain dish, it was covered by a watch glass while heating for 10 minutes, and the solution evaporated to dryness in a water bath. Care must be taken that the tested ash should not contain coal particles, since the latter yields on the nitric acid treatment a brown product readily soluble in water and ether thus interfering with the test. The dry residue was taken up with 5 ml of 7,0 *N* cold nitric acid, the turbid liquid poured into a centrifuging tube, the porcelain dish washed by 1 ml of 7,0 *N* nitric acid, the combined liquids centrifuged, the supernatant liquid poured into a 20 ml measuring cylinder with a polished glass stopper, and shaken with 1,5 vol. parts of ether for 5 minutes. Then the ethereal phase was sucked by a capillary tube into a test tube, ether removed by evaporation, the residue dissolved with a mixture of 0,5 ml of 1,0 *N* hydrochloric acid and 1 ml of distilled water, and the solution treated in a test tube with 0,5 ml of salicylic aldoxime solution and 1 ml saturated complexone III solution, allowed to stand for 1 minute, made alkaline with 0,5 ml of concentrated ammonia. When uranium was present, a reddish-brown colour appeared. Evaluation is more reliable when using a blank test as standard.

The use of complexone III is indispensable, due to the solubility to small extent of certain alien ions in ether. In the absence of complexone, samples free of uranium may show positive tests.

Results of investigations of a few samples of coal ashes are presented by Table II.

The data of Table II indicate that uranium contents of 0,01% or above this value (referred to ashes) may reliably be detected by the qualitative test which can be quickly carried out within about an hour.

Table II

No. of sample	Content of uranium in coal ashes, determined by the morin method mg%	Results of qualitative test
34	0,00	—
132	2,10	—
112	7,50	±
104	12,50	+
57	21,20	+
58	23,65	+
56	25,05	+
50	32,00	+
62	44,04	+
60	57,70	+
151	71,40	+

Thanks are due to Prof. SÁNDOR SZALAY for facilitating the conducting of the present investigations.

SUMMARY

Already small amounts of a number of metal ions interfere with the reaction of uranyl ions and salicylic aldoxime. The interfering action was eliminated by complexone III which, whilst masking alien ions, enters the complex uranyl-salicylic aldoxime to form a combined complexonate of a reddish-brown colour. In the case of high concentrations of alien ions, a previous extraction of uranium from the nitric acid solution by ether should be applied.

The reaction readily lends itself to the detection of uranium in samples of Hungarian coal ashes. Uranium contents of 0,01% or more proved to be reliably detectable by the evolved qualitative test.

LITERATURE

1. J. F. FLAGG, N. H. FURMAN: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **12**, 529 (1940).
2. F. EPHRAIM: *Ber.* **63**, 1928 (1930); **64**, 1215 (1931);
F. EPHRAIM, as above; S. ASTIN, H. Z. RILEY: *J. Chem. Soc.* **1933**, 314.
3. H. L. RILEY: *J. Chem. Soc.* **1933**, 895.
4. TH. G. PEARSON: *Z. anal. Chem.* **112**, 179 (1938).
5. W. B. LIGETT, L. P. BIEFELD: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **13**, 813 (1941);
M. ISHIBISHI, H. KISHI: *Bull. Chem. Soc. Japan* **10**, 362 (1935).
6. H. HOLZER: *Z. anal. Chem.* **95**, 392 (1933).
M. GAHIDE: *Bull. soc. chim. Belg.* **45**, 9 (1936).
7. D. E. HOWE, M. G. MELLON: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **12**, 484 (1940).
8. J. F. FLAGG, N. H. FURMAN: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **12**, 529, 663 (1940).
9. R. BOCK, E. BOCK: *Z. anorg. allg. Chem.* **263**, 146 (1950).
10. GY. ALMÁSSY, Z. NAGY, J. STRAUB: *Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **5**, 257 (1954).

NACHWEIS VON URAN(VI) MIT SALICYLALDOXIM

Gy. ALMÁSSY

(Forschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Debrecen)

Eingegangen am 17. März 1956

Zusammenfassung

Die Reaktion des Uranyl-Ions mit Salicylaldoxim wird schon durch kleine Mengen gewisser Metallionen gestört. Diese störende Einwirkung der Fremdionen kann jedoch mit Komplexon III beseitigt werden, indem Komplexon III einerseits die fremden Ionen maskiert, andererseits aber in den Uranyl-Salicylaldoximkomplex eintritt. Infolgedessen bildet sich ein neuer Uranyl-Komplexon-Salicylaldoximkomplex von rotbrauner Farbe. Bei zu hohen Konzentrationen an Fremdionen muß man vorangehend das Uran aus der salpetersauren Lösung mit Äther extrahieren.

Die Methode wurde zum Nachweis von Uran in ungarischen Kohlenaschen verwendet. Es zeigte sich, daß auf diese Weise ein Urangehalt von 0,01% oder mehr zuverlässig nachgewiesen werden kann.

ОБНАРУЖЕНИЕ УРАНА(VI) С ПОМОЩЬЮ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДОКСИМА

ДЬ. АЛЬМАШШИ

(физический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Дебрецен.)

Поступило 17 марта 1956 г.

Резюме

Реакции иона уранила с салициловым альдоксимом мешает уже даже небольшое количество ионов многих металлов. Мешающее действие посторонних ионов было устранено комплексом III, который отчасти маскирует посторонние ионы, отчасти же включается в комплекс уранил-салицил-альдоксим и образует новый комплекс красно-коричневого цвета: уранил-комплексон-салицилальдоксим. В случае большой концентрации посторонних ионов уран экстрагируется эфиром из азотнокислой среды.

Реакция применялась автором для определения содержания урана в отечественных угольных золах, при чем установлено, что содержание урана в количестве 0,01% и больше, надежно определимо с помощью приведенной в работе качественной пробы.

Gyula ALMÁSSY Budapest, IX. Kén-u 5



ÜBER DIE REAKTIONEN ZWISCHEN DEN PEROXY- VERBINDUNGEN UND RHODANIDIONEN

BEMERKUNGEN ZUR EXISTENZ DER SOLVAT-PEROXYSÄUREN (PEROXYSÄUREN VOM NEUEN TYP)

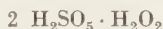
L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 31. März 1956*

I. Das System H_2O_2 — H_2SO_4

PUNGOR, SCHULEK und TROMPLER [1] fanden bei der Kontrolle des von ihnen vorgeschlagenen »Rhodanidverfahrens« zur Bestimmung von H_2O_2 , Peroxyschwefelsäure (CAROSche Säure) und Peroxydischwefelsäure nebeneinander, daß bei der Reduktion der CAROSchen Säure durch Rhodanidionen auch ein Teil des Wasserstoffperoxyds reduziert wird [2]. Wurde jedoch die Reduktion der Peroxyschwefelsäure an Stelle von Rhodanidionen mit Bromidionen vorgenommen, so blieb die Reduktion des Wasserstoffperoxyds völlig aus. Es wurde aus diesem Ergebnis gefolgert, daß in der Lösung ein Peroxyschwefelsäurederivat von neuem Typ enthalten sein muß. Nach Meinung der genannten Autoren wird das Wasserstoffperoxyd in dem neuartigen Peroxyschwefelsäurederivat solvatartig an die CAROSche Säure gebunden, und so wurde die vorausgesetzte Verbindung als »solvatische CAROSche« Säure bezeichnet. Da es festgestellt wurde, daß das solvatartig angelagerte Wasserstoffperoxyd im Grenzwert der halben Menge der gegenwärtigen CAROSchen Säure äquivalent ist, wurde die folgende Formel angegeben:



Es wurde bei der eingehenden Untersuchung der Systeme H_2O_2 — H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — H_2SO_4 festgestellt, daß die Menge der solvatischen CAROSchen Säure in den vorerwähnten Systemen ausschließlich von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds im System abhängt und von der zur Darstellung der Peroxyschwefelsäure verwendeten Schwefelsäurekonzentration, der Reaktionsdauer und der Temperatur des Reaktionsgemisches unabhängig ist.

Es wurde seitens der Autoren im Zusammenhange mit den Eigenschaften der neuen Verbindung erwähnt, daß das solvatartig gebundene Wasserstoffperoxyd aus dem Grunde mit den Sulfocyanidionen eine Reaktion eingeht, weil die Reaktion zwischen der Peroxyschwefelsäure und dem Rhodanid mit einer äußerst großen Geschwindigkeit vor sich geht. Wird die Peroxyschwefelsäure mit einer kleineren Geschwindigkeit reduziert, wie es z. B. mit den Bromidionen der Fall ist, so wird auch das solvatartig gebundene Wasserstoffperoxyd als gewöhnliches Wasserstoffperoxyd reagieren. Nach der Auffassung der erwähnten Autoren existiert die CAROSche Säure in der Lösung in dimerer Form, deren Hydrate gegen die Wasserstoffperoxydmoleküle mit Leichtigkeit ausgetauscht werden können, da das Dipolmoment des Wasserstoffperoxyds (2,1 D) wesentlich größer ist als das des Wassermoleküls (1,8 D).

Unserer Meinung nach — der wir in Form einer Privatmitteilung schon früher Ausdruck gaben** — kann das von den erwähnten Autoren erkannte äußerst interessante Verhalten auch in einer anderen, einfacheren Weise gedeutet werden. Wir meinen, daß in dem untersuchten System eine Induktionsreaktion stattfindet, im Laufe deren neben der Peroxysäure auch ein Teil des in der Lösung gegenwärtigen Wasserstoffperoxyds an der Reaktion teilnimmt. Mit

* Vorgelegt von Z. G. SZABÓ am 24. Mai 1957.

** Ein Brief vom 10. Dez. 1954.

anderen Worten, wir vertreten die Ansicht, daß der erwähnte Effekt als Folge von reaktionskinetischen Stufen zustandekommt. Nach unserer Auffassung wird die, das Verschwinden eines Teils des Wasserstoffperoxyds hervorrufende, induzierte Änderung durch die rasch vor sich gehende Reaktion zwischen der Peroxysäure und dem Sulfocyanid bedingt. Diese induzierte Änderung kann man sich in zweierlei Arten vorstellen. Sie kann in der Weise vor sich gehen, daß bei der Reaktion des Sulfocyanidions mit der Peroxysäure aus den Rhodanidionen als Ergebnis einer partiellen Oxydation solche Zwischenprodukte entstehen, die das Wasserstoffperoxyd zu reduzieren vermögen. Das Verschwinden des Wasserstoffperoxyds kann jedoch auch in der Weise gedacht werden, daß die fragliche Menge des Wasserstoffperoxyds infolge der Sulfocyanidreaktion mit der gegenwärtigen Peroxysäure eine Reaktion eingeht. Zwischen der Auffassung der erwähnten Autoren und der unserigen besteht der wesentlichste Unterschied darin, daß nach uns das Wasserstoffperoxyd nicht aus dem Grunde mit den Sulfocyanidionen reagiert, weil es an die Peroxysäure gebunden aktiviert wurde, sondern weil während der Reduktion der Peroxysäure ein Zwischenprodukt entsteht, und infolge dieser Reaktion ein Teil des Wasserstoffperoxyds verschwindet. Unsere Auffassung wird wie folgt begründet:

1. Es steht außer Zweifel, daß das Dipolmoment des Wasserstoffperoxyds wesentlich größer ist als das des Wassermoleküls. Indessen meinen wir, daß die Wassermoleküle der hydratierten Peroxysäure durch die Wasserstoffperoxydmoleküle jedoch nicht verdrängt werden können, da doch die Konzentration der Wassermoleküle um etwa drei Größenordnungen größer ist als die des Wasserstoffperoxyds.

2. Sollte jedoch trotz dieses Konzentrationverhältnisses eine solvatartige Peroxysäure gebildet werden, erachten wir es nicht für wahrscheinlich, daß die Solvatbindung zur Lockerung der $\text{—O} \cdot \text{O—}$ Bindung des Wasserstoffperoxyds in dem Maße beitragen könnte, daß dadurch die Möglichkeit einer Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxyd und den Sulfocyanidionen geschaffen würde. Im Fall der Peroxyschwefelsäure könnte noch angenommen werden, daß die zweite Hydroxylgruppe der Schwefelsäure ebenfalls gegen eine Perhydroxylgruppe ausgetauscht wird und auf diese Weise eine Verbindung $\text{O}_2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OOH} \end{smallmatrix}$ entsteht. Sollte aber in der Tat ein solches Dihydroperoxyschwefelsäurederivat entstehen, dann ist es nicht zu verstehen, warum nicht beide OOH-Gruppen der Verbindung mit den Bromidionen reagieren, wo doch die Peroxyschwefelsäure mit diesen Ionen eine ziemlich rasch verlaufende Reaktion einzugehen vermag. Durch die Verbindung mit der Solvatstruktur wird man am ehesten an die Perhydrate, an die Kristallwasserstoffperoxyde erinnert. Indessen ist keine einzige Perhydratverbindung bekannt, die die Rhodanidionen zu oxydieren vermag, vielmehr verhalten sich alle Perhydratverbindungen wie das freie Wasserstoffperoxyd. D. h. die Perhydratverbindungen werden bei der Lösung zer-

setzt, und der Großteil des Wasserstoffperoxyds wird durch die Wassermoleküle verdrängt, wie es unter Punkt 1 ausgeführt wurde.

3. Hinsichtlich der Bildung von Assoziaten können die Schwefelsäure und die Peroxyschwefelsäure als gleichwertig betrachtet werden. Sollte dies zutreffen, dann ist es nicht zu verstehen, warum keine Schwefelsäuresolvatverbindung beobachtet werden kann, d. h. warum eine verdünnte schwefelsaure Lösung des Wasserstoffperoxyds keine Reaktion mit den Rhodanidionen eingehen kann.

4. Auch der Umstand gibt zu denken, daß die mutmaßliche Solvatverbindung nach unseren bisherigen Kenntnissen lediglich mit den Sulfocyanidionen, nicht aber mit den Bromidionen zu reagieren vermag.

Durch die genannten Autoren wurde dieses Verhalten damit erklärt*, daß z. B. im Falle der solvatierten CAROSchen Säure zur Reaktion der Verbindung 6 Elektronen erfordert werden, die in den Rhodanidionen zur Verfügung stehen, während das Bromidion insgesamt mit zwei Elektronen zu reduzieren vermag. Demgemäß ist die Geschwindigkeit der Sulfocyanidreduktion mit Rücksicht auf den bimolekularen Vorgang wesentlich größer, als die bei den Bromidionen vor sich gehende Änderung. Beim Zusammenstoß der Bromidionen mit dem reaktionsfähigsten Molekül des Assoziats, mit der Peroxyschwefelsäure, wird diese letztere reduziert, wodurch das Assoziat zum Zerfallen gebracht wird.

Wir wännen indessen, daß die Sulfocyanidreaktion keinesfalls in einer Stufe stattfinden kann, d. h. das Sulfocyanidion wird die zur Reduktion der solvatischen CAROSchen Säure notwendigen 6 Elektronen in der Zeit nicht auf einmal abgeben, vielmehr werden die Elektronen vermutlich paarweise abgetrennt. Somit wird die sulfocyanidische Reduktion ebenfalls in zeitlich getrennten Stufen verlaufen und es könnte demgemäß, *per analogiam* der mit den Bromidionen vor sich gehenden Reaktion, erwartet werden, daß nach der Abgabe der ersten zwei Elektronen, die aller Wahrscheinlichkeit nach von der Peroxyschwefelsäure aufgenommen werden, das Assoziat in der gleichen Weise wie in der Gegenwart der Bromidionen zerfällt.

Zur Kontrolle unseres im vorangehenden geschilderten Standpunktes erachteten wir es als notwendig, das erwähnte System auch experimentell zu untersuchen, und nun wollen wir die dabei erhaltenen Ergebnisse im untenstehenden zusammenfassen.

Es wurde im Laufe der Orientierungsversuche festgestellt, daß beim Vergleich der Ergebnisse der von uns vorgeschlagenen analytischen Methode [3] mit den Daten des Rhodanidverfahrens genau dieselbe Abweichung in der Quantität des Wasserstoffperoxyds erhalten wird, wie bei der Kontrolle mit Hilfe des von den zitierten Autoren beschriebenen Verfahrens [2]. Hieraus kann geschlossen werden, daß bis nun allein bei den Sulfocyanidionen der Effekt beobachtet werden kann, nach welchem bei der Reduktion der Peroxyschwefelsäure auch ein Teil des Wasserstoffperoxyds abreagiert wird.

* Vortrag von E. PUNGOR auf der I. physikalisch-chemischen Konferenz am 4. Okt. 1954, in Szeged.

Wir nahmen uns vor, Daten bezüglich des Verhältnisses zu sammeln, das zwischen der Geschwindigkeit der — von den zitierten Autoren angenommenen — Adduktbildung und jener der Sulfocyanidreduktion besteht.

Zu diesem Zwecke gingen wir in der Weise vor, daß zu der die Sulfocyanidionen und das Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung die CAROSche Säure nachträglich hinzupipettiert wurde, worauf die Analyse nach der Vorschrift der Autoren [1] vorgenommen wurde. Nach den hierbei gewonnenen Ergebnissen war die Menge des verschwundenen Wasserstoffperoxyds genau jener Menge gleich, die sich ergab, wenn eine, dieselbe Menge CAROSche Säure und Wasserstoffperoxyd enthaltende Lösung mit Rhodanidionen zur Reaktion gebracht wurde. Hieraus kann offenbar gefolgert werden, daß, wenn eine Adduktbildung in der Tat existiert, ihre Geschwindigkeit der der Rhodanidreduktion beträchtlich überlegen sein muß.

Es wurden auch Untersuchungen zur Klärung der Frage vorgenommen, ob bei der Reduktion der Peroxyschwefelsäure durch die Sulfocyanidionen etwa ein Stoff gebildet wird, der das Wasserstoffperoxyd anzugreifen vermag. Diese Untersuchung wurde in der Weise durchgeführt, daß eine die entsprechende Menge Peroxyschwefelsäure enthaltende Lösung mit der erforderlichen Menge Sulfocyanidionen versetzt wurde. Die Lösung wurde nun 15 Sekunden lang geschüttelt und dann mit einer genau bekannten Menge Wasserstoffperoxyd versetzt, das sodann jodometrisch zurücktitriert wurde. Die Messungen ergaben, daß sich die Konzentration des Wasserstoffperoxyds in dieser Weise nicht ändert. Hieraus kann nun geschlossen werden, daß bei der Oxydation der Sulfocyanidionen durch die CAROSche Säure entweder kein Stoff gebildet wird, der das Wasserstoffperoxyd zu reduzieren vermöchte, oder aber, daß das etwa gebildete Reduktionsmittel teilweise mit der CAROSchen Säure reagiert, teilweise aber während der Wartezeit von 15 Sekunden zersetzt wird.

Wie bereits erwähnt, halten wir es für wenig wahrscheinlich, daß die Wassermoleküle durch die Wasserstoffperoxydmoleküle verdrängt werden könnten. Aus diesem Grunde dachten wir, daß ein etwaiger Austausch der Wassermoleküle gegen die Wasserstoffperoxydmoleküle bei der Erhöhung der Temperatur noch mehr erschwert würde, und somit die Menge des etwaigen Peroxyschwefelsäurederivates mit der Erhöhung der Temperatur verringert werden müßte. Im Sinne der von uns vertretenen reaktionskinetischen Auffassung sollte indessen die Menge des verschwundenen Wasserstoffperoxyds durch die erhöhte Geschwindigkeit der induzierten Reaktion noch mehr erhöht werden. Aus diesem Grunde nahmen wir Messungen bei einer Temperatur von 22° C und auch bei einer von 40° C vor.

Unsere diesbezüglichen Daten sind in der Tabelle I zusammengefaßt. Laut der mitgeteilten Ergebnisse nimmt die Menge des verschwundenen Wasserstoffperoxyds mit steigender Temperatur zu, ja es wird sogar der Wert der von den erwähnten Autoren angegebenen Grenzzusammensetzung (50%) in Fällen, bei denen viel Wasserstoffperoxyd neben einer geringen Menge CAROScher Säure gegenwärtig ist, durch die Menge des verschwundenen Wasserstoffperoxyds übertroffen. Dieses Ergebnis weist gleichzeitig auf zwei Umstände hin. Einerseits darauf, daß die Menge der Solvatverbindung (H_2O_2 -Fehler) unter den zur Solvatbildung ungünstigen Versuchsbedingungen zunimmt, andererseits aber darauf, daß durch die Modifizierung der Versuchsbedingungen auch die *Zusammensetzung* der neuen Peroxyverbindung verändert wird.

Nach unseren Messungen kann der Wert des H_2O_2 -Fehlers nicht nur durch die Temperatur der Lösung beeinflußt werden, er hängt vielmehr in hohem

Tabelle I

Zunahme des H_2O_2 -Fehlers mit der Erhöhung der Temperatur

Einwaage		Temperatur °C	Gefunden 0,01n H_2O_2 ml	H_2O_2 -Fehler	
0,01n H_2O_2 ml	0,01n H_2SO_4 ml			In Solvat. Caroschen Säure ausgedr. %	In % der gegen- wärtigen Caroschen Säure %
4,54	5,60	22	3,30	18,13	22,15
4,54	5,60	42	2,72	24,52	32,50
6,80	1,87	42	5,78	35,30	54,55
8,20	0,81	42	7,71	37,69	60,49
6,80	1,87	42	5,80	34,85	53,47

Analysengang: Die Lösung der eingemessenen Peroxyverbindungen wurde mit 1 ml einer 20%igen Schwefelsäure angesäuert, auf 20 ml aufgefüllt und auf die angegebene Temperatur erwärmt. Die Lösung wurde dann mit 0,5 ml einer 0,1 ml KCNS-Lösung versetzt, und es wurden nach Verlauf einer Wartezeit von 20 sec 0,3 g KJ in die Lösung gestreut. Das freigesetzte Jod wurde unter Verwendung von Ammoniummolybdat als Katalysator mit einer 0,01 n Thiosulfatlösung titriert.

Maße auch davon ab, in welcher Weise die Reaktion zwischen der Peroxyschwefelsäure und den Sulfocyanidionen verläuft. Wird die Wasserstoffperoxyd enthaltende Lösung mit der erforderlichen Menge Kaliumrhodanid versetzt, sodann der Lösung CAROSCHE Säure tropfenweise zugefügt und wird hierauf die Menge des Wasserstoffperoxyds nach der Vorschrift [1] zurücktitriert, so wächst der H_2O_2 -Fehler bedeutend an. Nach den in der Tab. II mitgeteilten Daten wird der Wert des H_2O_2 -Fehlers unter geeigneten Versuchsbedingungen den Grenzwert von 50% wieder übertreffen. Wird unter diesen Bedingungen auch noch die Temperatur erhöht, so nimmt der Fehler weiter zu.

Dieses Ergebnis spricht ebenfalls gegen die auf die Solvatbildung gegründete Erklärung. Durch die allmähliche, tropfenweise Zufügung der CAROSCHEN Säure werden nämlich Bedingungen geschaffen, die hinsichtlich der Erreichung der Grenzwert-Zusammensetzung äußerst günstig sind, mit Rücksicht darauf, daß in diesem Falle der der Lösung zugefügten kleinen Menge Peroxyschwefelsäure äußerst viel Wasserstoffperoxyd zur Verfügung steht. Demzufolge scheint die Erreichung der Grenzwert-Zusammensetzung begründet zu sein, doch auf keinen Fall läßt sich die Überschreitung der Grenzwert-Zusammensetzung begründen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Reaktion zwischen der Peroxyschwefelsäure und den Rhodanidionen äußerst rasch, während 15 Sekunden quantitativ verläuft. In Gegenwart von Wasserstoffperoxyd scheint die Geschwindigkeit der Reduktion der CAROSCHEN Säure abzunehmen. Auch der Umstand weist hierauf hin, daß sofort eine starke Jodausscheidung zu beobachten ist, wenn laut der Vorschrift des Rhodanidverfahrens, nach 15 Sekunden Kaliumjodid in die Lösung gestreut wird, wobei diese Jodausscheidung wahrnehmbar stärker ist, als sie in der gegebenen Zeitspanne als Folge des gegenwärtigen Wasserstoffperoxyds erwartet werden könnte. Läßt man jedoch die Rhodanidreaktion 60 Sekunden lang statt 15 vor sich

gehen, so kann nach der Zugabe des Kaliumjodids eine unmittelbare Jodausscheidung kaum beobachtet werden. Die in Tabelle III mitgeteilten Daten zeigen denselben Effekt. Wird mit der rhodanidischen Reduktion 60 Sekunden lang statt 15 fortgefahren, so nimmt der H_2O_2 -Fehler zu. Wird die reagierte Menge des gegenwärtigen Wasserstoffperoxyds und die der Peroxyschwefelsäure gemessen, so erhält aus den gefundenen Werten unmittelbar, daß es sich lediglich um eine scheinbare Abnahme der Geschwindigkeit handelt. Die während einer bestimmten Zeitspanne reduzierte Stoffmenge bleibt nämlich in An- oder Abwesenheit des Wasserstoffperoxyds dieselbe, bzw. kann im letzten Fall sogar noch höher ausfallen. Das Wasserstoffperoxyd kann somit gleichsam die Caro'sche Säure ersetzen, demzufolge unreaktierte Peroxyschwefelsäure übrigbleibt.

Tabelle II

Änderung des H_2O_2 -Fehlers bei langsamer Zugabe der Peroxyschwefelsäure

Einwaage		Temperatur °C	Gefunden 0,01n H_2O_2 ml	H_2O_2 -Fehler	
0,01n H_2O_2 ml	0,01n H_2SO_5 ml			in Solvat- H_2SO_5 augdr. %	In %-en der an- wesenden Caro-S. augdr. %
7,76	1,22	22	7,40	22,78	29,52
4,54	5,60	22	2,20	29,47	41,79
7,06	1,87	22	6,26	29,96	42,78
7,76	1,22	22	7,10	35,11	54,10
8,66	1,22	22	7,88	39,00	63,93
8,20	0,81	22	7,74	36,22	56,79
9,11	0,54	22	8,73	41,30	70,37
6,80	1,87	40	5,56	39,86	66,31

Analysengang: Die eingemessene Wasserstoffperoxydlösung wurde mit 1 ml einer 20%igen Schwefelsäure angesäuert und auf 15 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde dann mit konstanter Geschwindigkeit mit der angegebenen Menge Caroscher Säure versetzt. Die Zufügung der Caroschen Säure dauerte 105 sec. Nach Verlauf einer Wartezeit von 15 sec wurde die Reaktion mit Hilfe von 0,3 g KJ abgestellt, und gewöhnlicher Weise analysiert.

Die in Verbindung mit dem studierten System Wasserstoffperoxyd : Peroxyschwefelsäure gemachten Beobachtungen weisen darauf hin, daß durch die von uns vertretene reaktionskinetische Auffassung die Erscheinung einfacher und

Tabelle III

Abhängigkeit des H_2O_2 -Fehlers von der Zeitdauer der Reduktion durch Sulfoeyanid

Einwaage		Gefunden 0,01n H_2O_2 , gemessen nach der Reduktion durch Sulfo- eyanid nach Verlauf von	
H_2SO_5 , 0,01n ml	0,01n H_2O_2 ml	15 sec	60 sec
1,52	5,46	5,00 ml	4,60 ml
1,52	3,83	3,44 „	3,29 „
0,88	8,14	7,85 „	7,73 „

Analysengang: Die angegebene Menge der Lösung von Peroxyverbindungen wurde mit 1 ml einer 20%igen Schwefelsäure angesäuert und auf 20 ml aufgefüllt. Es wurde sodann der Lösung 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung zupipettiert, und nach der angegebenen Wartezeit in der Lösung 0,3 g KJ aufgelöst. Das freigesetzte Jod wurde bei Verwendung von Stärke als Indikator mit einer 0,01n Natriumthiosulfatlösung titriert.

restlos interpretiert werden kann. Der Temperatureffekt und die durch die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der CAROSchen Säure bedingte Änderung des H_2O_2 -Fehlers können durch die Solvattheorie schwerlich erklärt werden. Darüber hinaus weisen unsere Daten auch darauf hin, daß mit einer Änderung der Versuchsbedingungen auch die reagierte Menge an Wasserstoffperoxyd verändert wird. Hiernach hängt der H_2O_2 -Fehler nicht allein von dem Konzentrationsverhältnis des Wasserstoffperoxyds und der Peroxyschwefelsäure, vielmehr auch von den Versuchsbedingungen ab. Aus unseren Messergebnissen geht auch hervor, daß die von den erwähnten Autoren angegebene Grenzwert-Zusammensetzung unter gewissen Versuchsbedingungen bedeutend überschritten werden kann.

II. Das System H_2O_2 — CH_3COOH

Im Laufe des Studiums des Systems H_2O_2 — CH_3COOH wurde vor Kurzem von PUNGOR, TROMPLER, REMPORT und SCHULEK [4] festgestellt, daß durch die bei der Bildung des Assoziats stattfindenden Dipolerscheinungen das chemische Verhalten des Wasserstoffperoxyds nicht allein in Gegenwart von CAROScher Säure, sondern auch in Gegenwart von Peroxyessigsäure verändert wird. Es wurde gefunden, daß bei diesem letzteren System — ebenso wie bei der Untersuchung der Peroxyschwefelsäure — in der mit vielen Elektronenübergängen verbundenen Sulfocyanidreaktion auch das Wasserstoffperoxyd des Assoziats reagiert. Darüber hinaus wiesen die neueren Untersuchungen darauf hin, daß im Falle der Peroxymonoessigsäure die Bildung der solvatartigen Verbindung »... nicht bloß von den Konzentrationsverhältnissen des Wasserstoffperoxyds und der Peroxymonoessigsäure, sondern auch von der Vorgeschichte des untersuchten Systems (Temperatur und Zeitpunkt der Herstellung, Essigsäurekonzentration) abhängt.« Auf Grund der durchgeführten Messungen wird das solvatartig gebundene Wasserstoffperoxyd im Grenzfall in einer Menge gebildet, die durch die folgende Formel angedeutet werden kann:

$$[\text{Solvat-H}_2\text{O}_2] = 2/3[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{CH}_3\text{COOOH}]$$

Dieser maximale Wert wird von dem System erst in einer äußerst verdünnten Essigsäure oder bei höherer Temperatur oder während einer hinreichend langen Zeitdauer erreicht.

In einem verdünnten und sich selbst überlassenen System, das Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure enthält, wird stets eine Änderung stattfinden, im Laufe deren die Menge des solvatartig gebundenen Wasserstoffperoxyds gegen den durch obige Gleichung bestimmten Grenzwert konvergiert. Im Besitze dieser neueren Ergebnisse wurde von den erwähnten Autoren festgestellt, daß »... bei den Peroxysäuren tatsächlich eine Solvatbildung in Erscheinung tritt, und daß deren scheinbare Zunahme, in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd, nicht eine reaktionskinetische Folge der Peroxysäure ist. In diesem Fall handelt es sich demzufolge um Dipolassoziations- und Deformations-Erscheinungen bzw. Strukturprobleme.«

Das durch die erwähnten Autoren beschriebene neuere Ergebnis spricht gegen die von uns vertretene reaktionskinetische Auffassung. Das Verhalten nämlich, nach welchem die neben der Peroxyessigsäure reduzierte Menge an Wasserstoffperoxyd von der Vorgeschichte des untersuchten Systems abhängt, würde vom Gesichtspunkte der Induktionsauffassung bedeuten, daß — obschon die Zusammensetzung des untersuchten Systems in der Zeit keine wesentliche Änderung erlitten hat — der Wert des Induktionsfehlers bei den in verschiedenen Zeitpunkten vorgenommenen Messungen doch verschiedenartig ausfallen wird. Wegen des schwerwiegenden Widerspruchs, den die von uns vertretene Auffassung im Gefolge hatte, wurde das System H_2O_2 — CH_3COOH einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Ein gründliches Studium der Mitteilung der erwähnten Autoren [4] führte uns zu der Schlußfolgerung, daß die zwischen den Systemen $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ und $\text{H}_2\text{O}_2\text{—CH}_3\text{COOH}$ beobachtete Abweichung lediglich eine scheinbare ist. Diese Abweichung entstammt unserer Meinung nach dem Umstande, daß die Peroxyessigsäure im Gegensatz zu der CAROSchen Säure keine stabile Verbindung darstellt, daß sie vielmehr in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der anwesenden Essigsäure, in Wasserstoffperoxyd und Essigsäure hydrolysiert wird und als Folge dessen, die Konzentration der Peroxyessigsäure in dem untersuchten System von Zeit zu Zeit verringert wird. Obwohl diese Hydrolyse mit keiner großen Geschwindigkeit vor sich geht, können die gewonnenen Ergebnisse durch die hervorgerufene Konzentrationsveränderung stark beeinflusst werden. Die abreagierte Menge an Wasserstoffperoxyd (Solvat- H_2O_2) wurde nämlich von den erwähnten Autoren in Prozenten der Konzentration an Peroxyessigsäure ausgedrückt. Obwohl die Größe des H_2O_2 -Fehlers durch die in der Zusammensetzung des Systems eintretende Veränderung nicht wesentlich beeinflusst wird, kann der Wert des, in der Konzentration der Peroxyessigsäure ausgedrückten, H_2O_2 -Fehlers eine bedeutende Änderung erleiden. Diese Änderung weist in die Richtung der Zunahme des relativen H_2O_2 -Fehlers (Solvat- H_2O_2).

Ein zweiter Grund für die zwischen den beiden Systemen beobachtete Abweichung besteht nach unserer Meinung darin, daß zur Untersuchung der beiden Systeme nicht das nämliche analytische Verfahren angewendet wurde. Die wesentliche Abweichung zwischen den verwendeten analytischen Verfahren läßt sich in zwei Momenten fixieren :

1. Die Reduktion der CAROSchen Säure wurde in 15, die der Peroxyessigsäure in 30 Sekunden vorgenommen.
2. Im Falle der CAROSchen Säure verläuft die Reduktion durch Rhodanid bei einer höheren als 0,1n Schwefelsäurekonzentration, während in dem Peroxyessigsäuresystem die Reduktion in Gegenwart einer 0,1—0,2n Essigsäure vor sich geht, wodurch eine Abweichung in den pH-Werten der analysierten Lösungen um beinahe 2 Einheiten bewirkt wird.

Für die Notwendigkeit einer Abänderung des analytischen Verfahrens zur Untersuchung des Systems $\text{H}_2\text{O}_2\text{—CH}_3\text{COOOH}$ wurde von den zitierten Autoren keine Erklärung gegeben. Mit Rücksicht hierauf wurde bei unseren Messungen damit begonnen, daß das nach der von den zitierten Autoren angegebenen Vorschrift dargestellte Peroxyessigsäuresystem in der vorgeschriebenen Weise analysiert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse wichen voneinander wesentlich ab, obwohl wir bestrebt waren, der gegebenen Vorschrift in allem zu genügen. Erst nach anhaltenden Versuchen wurde beobachtet, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in hohem Maße durch die Wahl der Zeitspanne beeinflusst wird, nach deren Verlauf die nach der 30 Sekunden andauernden Reduktion durch Sulfoeyanid mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit der vorgeschriebenen Menge an Kaliumjodid (0,2—0,3 g) versetzt wird. Werden die Jodidionen unmittelbar nach der Ansäuerung der Lösung zugefügt, so wird ein wesentlich kleinerer H_2O_2 -Fehler erhalten, als wenn die Reaktion durch die Jodidionen in einem späteren Zeitpunkt abgestellt wird. Dieses Verhalten ist deutlich ersichtlich aus den Daten der Tab. IV. Nach diesen können einige Sekunden schon eine beträchtliche Abweichung bewirken.

Tabelle IV

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im System $H_2O_2-CH_3COOH$ in Abhängigkeit von der zwischen der Zufügung der Säure und des Kaliumjodids verstrichenen Zeitspanne

Einwaage		Gesamt oxydationskapazität			KSCN 0,1m ml	Zeitspanne zwischen der Zugabe von 1,0 ml 2n H_2SO_4 und 0,3 g KJ, sec
0,01n CH_3COOH ml	0,01n H_2O_2 ml	Einwaage 0,01 ml	Gef. 0,01n ml	Diff. 0,01n ml		
4,97	6,73	11,70	6,90	4,80	0,5	0
4,97	6,73	11,70	4,22	7,48	0,5	3
4,97	6,73	11,70	4,05	7,65	0,5	5
4,97	6,73	11,70	3,77	7,93	0,5	10
4,97	6,73	11,70	3,60	8,10	0,5	15
4,97	6,73	11,70	3,48	8,22	0,5	20

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt und sodann mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt. Nach Verlauf einer Wartezeit von genau 30 sec wurde die Lösung mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert, und nach den angegebenen Zeitspannen in der Lösung 0,3 g KJ aufgelöst. Der Ammoniummolybdat-Katalysator wurde der Lösung nach Auflösung des KJ zugefügt.

Wird das Zeitintervall, das zwischen der Ansäuerung und der Zufügung des Kaliumjodids verstreicht, mit einer Genauigkeit von 1 sec eingehalten, so wird eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhalten.

Aus der vorerwähnten Beobachtung können wir schließen, daß die Reaktion zwischen der Peroxyessigsäure und den Rhodanidionen in hohem Maße von der Wasserstoffionkonzentration der Lösung abhängt, obzwar hierauf in der Mitteilung der erwähnten Autoren nicht verwiesen wird. Infolgedessen mußte auch die pH-Abhängigkeit der Reaktion untersucht werden. Hierzu mußte die Reihenfolge der Zufügung der Reagentien modifiziert werden. Werden nämlich die Messungen nach Vorschrift der erwähnten Autoren vorgenommen, so kann die pH-Abhängigkeit der Reduktion durch Sulfoeyanid nicht untersucht werden, weil anfänglich die Reaktion 30 sec hindurch bei einem pH-Wert von etwa 3 verläuft, nach der Ansäuerung dagegen bei pH 1,0–1,5. Bei kleineren pH-Werten indessen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend größer. Um dieser Unbestimmtheit aus dem Wege zu gehen, wurde die zu analysierende Lösung auf den erwünschten pH-Wert eingestellt, mit der erforderlichen Menge Kaliumrhodanidlösung versetzt und nach Verlauf von 30 sec mit Hilfe von Kaliumjodid die Reduktion abgestellt. Nach Zufügung der Jodidionen wurde die Lösung nach Verlauf von genau 5 sec mit der vorgeschriebenen Menge Säure angesäuert und sodann mit dem erforderlichen Molybdatkatalysator versetzt. Das freigesetzte Jod wurde bei Stärkeindikation mit einer 0,01n Natriumthiosulfatlösung titriert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in der Tabelle V (Abb. 1) zusammengefaßt.

Es wurde, entsprechend der Erwartung, eine beträchtliche pH-Abhängigkeit beobachtet. Nach den erhaltenen Daten ist die Geschwindigkeit der Reduktion durch Sulfoeyanid bis zu etwa pH 2,9 so gering, daß während der 30 Sekunden die Peroxyessigsäure nicht vollständig reduziert wird. In diesen Fällen wurde nämlich eine das zu der analysierenden Lösung zugefügte Wasserstoffperoxyd weit überschreitende Menge gemessen. Wurde jedoch der pH-Wert der Lösung unter 2,9 gesenkt, so nahm die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu, und es war zu beobachten, daß in diesen Fällen außer der Peroxyessigsäure auch ein Teil des Wasserstoffperoxyds reduziert wurde. Werden nun diese Beobachtungen nach der Solvat-Auffassung gedeutet, so müssen wir annehmen, daß

Tabelle V

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im System $H_2O_2-CH_3COOH$ in Abhängigkeit vom pH

Einwaage		Gesamtoxydationskapazität			pH	Solvat-H ₂ O ₂ 0,01n ml
0,01n CH ₃ COOOH ml	0,01n H ₂ O ₂ ml	Einwaage	Gef.	Diff.		
		in 0,01n ml				
4,03	3,20	7,23	4,80	2,43	3,34	—1,60
4,03	3,20	7,23	4,70	2,53	3,23	—1,50
4,03	3,20	7,23	4,23	3,00	3,10	—1,03
4,03	3,20	7,23	3,40	3,83	2,92	—0,20
4,03	3,20	7,23	3,00	4,23	2,75	+0,20
4,03	3,20	7,23	2,82	4,41	2,62	+0,38
4,03	3,20	7,23	2,70	4,53	2,54	+0,50
4,03	3,20	7,23	2,30	4,93	2,10	+0,90
4,03	3,20	7,23	2,18	5,05	1,70	+1,02
4,03	3,20	7,23	2,15	5,08	1,27	+1,05

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt und mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt. Nach einer Wartezeit von 30 sec wurden in der Lösung 0,3 g KJ aufgelöst, und die Lösung nach Verlauf von 5 sec mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert. Das freigesetzte Jod wurde sodann unter Verwendung von Ammoniummolybdat als Katalysator mit einer 0,01n Natriumthiosulfatlösung titriert.

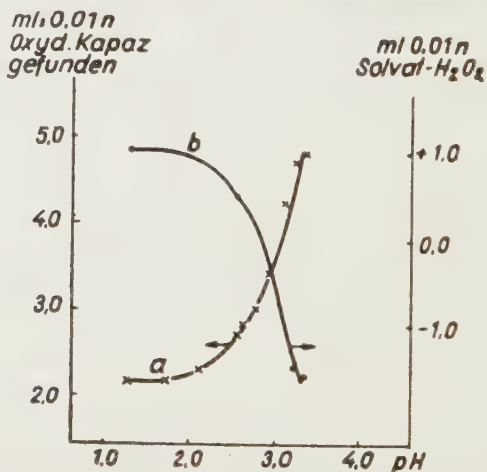


Abb. 1. Änderung des H_2O_2 -Fehlers bzw. der Menge von Solvat- H_2O_2 als Funktion des pH im System $H_2O_2-CH_3COOH$

oberhalb des pH-Wertes von 2,9 kein Solvat existiert, unterhalb dieses pH-Wertes indessen tritt der H_2O_2 -Fehler in Erscheinung, d. h., es wird die Solvatverbindung gebildet. Obzwar die erwähnten Autoren darauf verweisen, daß die Menge der Solvatverbindung von der anwesenden Menge der Essigsäure ab-

hängt, wird der Säure eine völlig andere Rolle zugeschrieben. Es heißt nach ihrer Meinung: »... die Assoziation der Essigsäure mit Peroxymonoessigsäure die Solvatbildung behindert«. Dementgegen weisen unsere Versuche darauf hin, daß die Wirkung der Säure in einer pH-Wirkung besteht. Wir meinen nämlich, daß durch eine Änderung im pH-Wert um 0,1—0,2 Einheiten das Maß der Solvatation nicht merklich verändert werden dürfte, während bei Veränderung des pH-Wertes um einige Zehntel pH-Einheiten der positive H_2O_2 -Fehler in einen negativen H_2O_2 -Fehler umgewandelt wird.

Nach der Erkennung der bedeutenden pH-Abhängigkeit der Reduktion durch Sulfocyanid tauchte nun der Gedanke auf, daß das Wasserstoffperoxyd-Peroxyessigsäure-System von dem Standpunkte aus untersucht werden müßte, wie sich der H_2O_2 -Fehler bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxydkonzentration gestaltet. Es wurde nämlich angenommen, daß die Beobachtung der erwähnten Autoren, die abreagierte Menge an Wasserstoffperoxyd im Essigsäuresystem sei — im Gegensatz zum Schwefelsäuresystem — durch die Erhöhung der Wasserstoffperoxydkonzentration unverändert, darauf zurückzuführen ist, daß der H_2O_2 -Fehler infolge des ungünstigen Verlaufs der Reduktion durch Sulfocyanid schon bei einer geringen Menge an Wasserstoffperoxyd einen Grenzwert erreicht. Es wurde deswegen eine reine Peroxyessigsäurelösung mit verschiedenen Mengen Wasserstoffperoxyd versetzt und untersucht, wie sich der Wert des H_2O_2 -Fehlers mit der Erhöhung der Wasserstoffperoxydkonzentration ändert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden in den Tabellen VIa, b, und c zusammengefaßt, bzw. in Abb. 2 (Kurven a) und b)) dargestellt.

Aus den Ergebnissen geht deutlich hervor, daß unter den für die Reduktion durch Sulfocyanid ungünstigen Bedingungen bereits bei einer relativ geringen Wasserstoffperoxydkonzentration ein Grenzwert erreicht wird, während monoton steigende Kurven erhalten werden, wenn die Reduktion bei geringeren pH-Werten vorgenommen wird. Zum Vergleich wurden auch die mit dem Peroxy-schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd-System erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt (Tab. VII, bzw. die Kurven α und β in Abb. 2).

Wie aus den mitgeteilten Daten hervorgeht, ist bei Lösungen von pH 3 derselbe Effekt wie bei der Peroxyessigsäure zu beobachten. Der H_2O_2 -Fehler erreicht bereits bei Anwendung einer relativ geringen Menge Wasserstoffperoxyd einen Grenzwert, während bei pH 0,9 monoton steigende Kurven erhalten werden (s. die Kurve α und β in Abb. 2). Auf Grund dieser Messergebnisse erscheint unsere Annahme berechtigt, daß zwischen den beiden Systemen lediglich eine scheinbare Abweichung besteht, die durch die verschiedenen analytischen Verfahren bedingt ist.

Die oben erwähnten Ergebnisse weisen darauf hin, daß der bei der Reduktion durch Sulfocyanid-Ionen beobachtete H_2O_2 -Fehler in bedeutendem Maße von den Versuchsbedingungen, in erster Linie von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung abhängt. Um eine zuverlässige Orientierung über den Verlauf der Reduktion durch Sulfocyanid zu gewinnen, wurde die Reduktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Rhodanidionen untersucht.

Wie aus den mitgeteilten Daten (Tab. VIII) hervorgeht, nimmt die verschwundene Wasserstoffperoxyd-Menge proportional der Konzentration der Rhodanidionen zu und erreicht bei einer, die vorgeschriebene fünffach überschreitenden Menge an Rhodanidionen einen Grenzwert, über welchem der Wert des H_2O_2 -Fehlers kaum verändert wird. Auf Grund der festge-

stellten Daten kann auch erwartet werden, daß bei Konstanthaltung der Rhodanidionenkonzentration die abreagierte Menge an Wasserstoffperoxyd eine starke Abhängigkeit von der Zeitdauer der Reduktion aufweisen wird. Nach den Daten (Tab. IX) bedarf es bei der Reduktion durch Sulfocyanid in einer Lösung von pH 3,05 120 sec, um die Konstanz des H_2O_2 -Fehlers, die vollständige Reaktion der Peroxyessigsäure zu erreichen.

Tabelle VI

Änderung des H_2O_2 -Fehlers bei der Peroxyessigsäure in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxydkonzentration

Einwaage		Gefunden 0,01n H_2O_2 ml	H_2O_2 -Fehler 0,01n ml	Reaktionsdauer sec	pH
0,01n CH_3COOOH ml	0,01n H_2O_2 ml				
a)					
1,64	0,70	0,51	0,19	30	
1,64	1,41	1,17	0,24	30	
1,64	2,83	2,48	0,35	30	
1,64	4,24	3,86	0,38	30	
1,64	5,65	5,28	0,37	30	
1,64	7,07	6,70	0,37	30	
1,64	8,48	8,08	0,39	30	
1,64	9,96	9,58	0,38	30	
1,64	11,44	11,04	0,40	30	
b)					
3,28	2,00	1,34	0,66	60	1,10
3,28	4,00	3,01	0,99	60	1,10
3,28	6,00	4,85	1,15	60	1,10
c)					
1,64	1,41	1,05	0,36	60	1,27
1,64	2,83	2,34	0,49	60	1,27
1,64	4,24	3,67	0,57	60	1,27
1,64	5,65	5,05	0,60	60	1,27
1,64	7,07	6,43	0,64	60	1,27
1,64	8,48	7,85	0,63	60	1,27
1,64	9,96	9,30	0,66	60	1,27
1,64	11,44	10,76	0,68	60	1,27

Analysengang: a) Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt und mit 0,5 ml KCNS versetzt. Nach Verlauf einer Wartezeit von 30 sec wurde die Lösung mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure versetzt, und nach Verlauf von genau 5 sec 0,3 g KJ in die Lösung gestreut. Nach Lösen des KJ wurde 1 Tropfen einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung als Katalysator zugesetzt. b) Der Analysengang gestaltet sich wie unter c), doch mit der Abweichung, daß die Lösung mit 1 ml einer 20%igen Schwefelsäure angesäuert wurde. c) Der eingemessenen Lösung der Peroxyverbindungen wurde 1 ml einer 2n Schwefelsäure zupipettiert und die Lösung sodann auf 20 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde sodann mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt, und die Reaktion nach Verlauf einer Wartezeit von 60 sec durch Zugabe von 0,3 g KJ abgestellt. Hierauf wurde Molybdatkatalysator zugesetzt und mit einer 0,01n Thiosulfatlösung titriert.

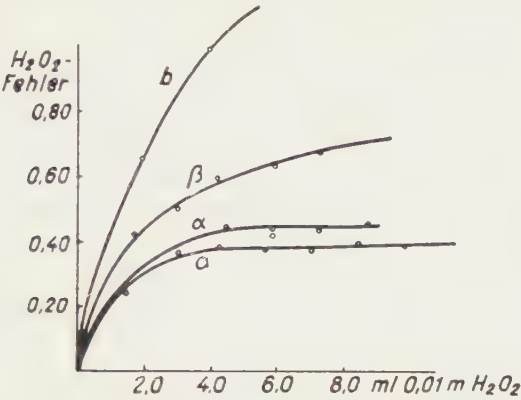


Abb. 2. Änderung des H_2O_2 -Fehlers, als Funktion der Konzentration des Wasserstoffperoxyds im System $\text{H}_2\text{O}_2\text{--CH}_3\text{COOOH}$ bzw. $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{SO}_5$

Tabelle VII

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im Falle von Peroxyschwefelsäure, in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxydkonzentration

Einwaage		pH	Gefunden 0,01n H ₂ O ₂ ml	H ₂ O ₂ -Fehler 0,01n ml
0,01n H ₂ SO ₃ ml	0,01n H ₂ O ₂ ml			
a)				
1,70	0,94	3,00	0,76	0,18
1,70	1,65	3,00	1,35	0,30
1,70	3,07	3,00	2,80	0,37
1,70	4,49	3,00	4,05	0,44
1,70	5,91	3,00	5,47	0,44
1,70	7,33	3,00	6,90	0,43
1,70	8,75	3,00	8,30	0,45
b)				
1,84	0,94	0,90	0,65	0,29
1,84	1,68	0,90	1,26	0,42
1,84	3,08	0,90	2,58	0,50
1,84	4,50	0,90	3,92	0,58
1,84	5,93	0,90	5,30	0,63
1,84	7,35	0,90	6,68	0,67
1,84	8,78	0,90	8,07	0,71

Analysengang: a) Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt und mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt. Nach Verlauf einer Wartezeit von 15 sec wurde die Lösung mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure versetzt und nach weiterem Verlauf von genau 5 sec 0,3 g KJ in die Lösung gestreut. Dann wurde die Lösung unter Verwendung eines Molybdatkatalysators mit Thiosulfatlösung titriert. (NB. Die angegebenen pH-Werte deuten den Anfangswert des pH an.)

b) Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert, sodann auf 20 ml aufgefüllt, mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt, nach Verlauf einer Wartezeit von 15 sec 0,3 g KJ in die Lösung gestreut und hierdurch die Reaktion abgestellt. Hierauf wurde die Lösung unter Verwendung eines Molybdatkatalysators mit Thiosulfat titriert.

Tabelle VIII

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im System $H_2O_2-CH_3COOH$ in Abhängigkeit von der Sulfocyanid-ionenkonzentration

Einwaage		Gesamtoxydationskapazität			pH	KCNS 0,1n ml
0,01n CH ₃ COOOH ml	0,01n H ₂ O ₂ ml	Einwaage	Gef.	Diff.		
		0,01n ml				
4,97	6,73	11,70	8,38	3,32	3,05	0,25
4,97	6,73	11,70	6,90	4,80	3,05	0,50
4,97	6,73	11,70	5,93	5,77	3,05	0,75
4,97	6,73	11,70	4,45	7,25	3,05	1,00
4,97	6,73	11,70	3,78	7,92	3,05	1,50
4,97	6,73	11,70	3,10	8,60	3,05	2,00
4,97	6,73	11,70	2,93	8,77	3,05	2,50
4,97	6,73	11,70	2,93	8,77	3,05	3,00

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt und mit der in der Tabelle angegebenen Menge einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt. Nach Verlauf einer Wartezeit von 30 sec wurde die Reaktion mit Hie von 0,3 g KJ abgestellt und das Reaktionsgemisch nach Verlauf von 5 sec mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert und wurde wie üblich titriert.

Tabelle IX

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im System $H_2O_2-CH_3COOH$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer der Sulfocyanidreaktion

Einwaage		Gesamtoxydationskapazität			pH	KCNS 0,1n ml	Reaktions- dauer sec
0,01n CH ₃ COOOH ml	0,01n H ₂ O ₂ ml	Einwaage	Gef.	Diff.			
		0,01n ml					
4,97	6,73	11,70	7,17	4,53	3,05	0,5	30
4,97	6,73	11,70	6,15	5,55	3,05	0,5	45
4,97	6,73	11,70	5,17	6,53	3,05	0,5	60
4,97	6,73	11,70	4,40	7,30	3,05	0,5	90
4,97	6,73	11,70	4,25	7,45	3,05	0,5	120
4,97	6,73	11,70	4,24	7,46	3,05	0,5	180
4,97	6,73	11,70	4,24	7,46	3,05	0,5	240

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt und mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt. Nach Verlauf der in der Tabelle angegebenen Wartezeit wurden 0,3 g KJ in die Lösung gestreut und nach weiteren 5 sec die Lösung mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert. Das freigesetzte Jod wurde wie üblich titriert.

Aus den bisher mitgeteilten Daten geht klar hervor, daß bei dem, nach der für das System $\text{H}_2\text{O}_2\text{—CH}_3\text{COOOH}$ angegebenen Analysenvorschrift vorgenommenen Verfahren die Möglichkeit besteht, daß die vollständige Menge der Peroxyessigsäure unter den gegebenen Bedingungen und während der zur Verfügung stehenden Zeit nicht abreagiert wird. Als Beweis hierfür dienen folgende Beobachtungen:

a) Wird die Analyse nach der Vorschrift durchgeführt und das Kaliumjodid in dem bereits angesäuerten Reaktionsgemisch aufgelöst, so ist eine starke Jodausscheidung zu beobachten, die nicht auftritt, wenn dieselbe Menge Wasserstoffperoxyd mit den Jodidionen zur Reaktion gebracht wird. Dieses Verhalten wurde auch in den Lösungen, die CAROSche Säure enthielten, beobachtet. Es sei indessen erwähnt, daß sich in der Menge des Wasserstoffperoxyds ein Defizit bemerkbar macht, trotzdem die sofort eintretende Jodausscheidung auf unreaktierte Peroxyessigsäuren schließen läßt, daß also die induzierte Änderung auch bei der Unvollständigkeit der induzierenden Reaktion beobachtet werden kann.

b) Auch aus den mit reiner Peroxyessigsäure erhaltenen Messergegebnissen geht das im vorangehenden Erörterte hervor. Die Abhängigkeit der zwischen der reinen Peroxyessigsäure und den Sulfocyanidionen stattfindenden Reaktion von dem pH-Wert, der Sulfocyanidionenkonzentration und der Zeit wurde in der Tab. X zusammengefaßt, bzw. in Abb. 3 dargestellt.

Es wurde von PUNGOR, TROMPLER, REMPORT und SCHULEK [4] betont, daß die Menge an solvatartiger Peroxyessigsäure in hohem Maße von der Vorgesichte des Reaktionsgemisches abhängt. In einer verdünnten und sich selbst überlassenen Lösung nimmt die Menge des Adduktes in der Zeit stetig zu. Dieser Effekt läßt sich auf die infolge der Hydrolyse mit der Zeit abnehmenden Menge der Peroxyessigsäure zurückführen. Um die Richtigkeit unserer Annahme zu kontrollieren, wurde die Peroxyessigsäure in der durch die erwähnten Autoren angegebenen Weise dargestellt, eine 90%ige Essigsäure wurde mit soviel Wasserstoffperoxyd versetzt, daß das Molverhältnis der Essigsäure zum Wasserstoffperoxyd 20 : 1 betrug. Diese Lösung wurde dann 2 Stunden lang in einem Bade bei 75° C aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann auf 0° C abgekühlt und mit Wasser verdünnt, bis schließlich eine der Vorschrift entsprechende 0,01n Lösung erhalten wurde. Die derart vorbereitete verdünnte

Tabelle X

Abhängigkeit der zwischen der Peroxyessigsäure und den Sulfocyanidionen stattfindenden Reaktion von den Versuchsbedingungen

Einwaage 0,01n CH_3COOOH ml	Gefunden CH_3COOOH 0,01n ml	$\Delta\text{CH}_3\text{COOOH}$ 0,01n ml	pH	KCNS 0,1 n ml	Reaktionsdauer sec
3,10	0,87	2,23	3,10	0,5	30
3,10	0,66	2,44	2,90	0,5	30
3,10	0,11	2,99	2,20	0,5	30
3,10	0,00	3,10	1,30	0,5	30
3,10	0,86	2,24	3,10	0,5	30
3,10	0,52	2,58	3,10	0,5	45
3,10	0,25	2,85	3,10	0,5	60
3,10	0,03	3,07	3,10	0,5	90
3,10	2,00	1,10	3,10	0,25	30
3,10	0,87	2,23	3,10	0,50	30
3,10	0,37	2,73	3,10	0,75	30
3,10	0,17	2,93	3,10	1,00	30

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyessigsäure wurde auf 20 ml aufgefüllt und mit 0,5 ml einer 0,1 m KCNS-Lösung versetzt. Nach Verlauf der in der Tabelle angegebenen Wartezeit wurde die Reaktion mit 0,3 g KJ abgestellt und nach Verlauf von 5 sec mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert. Das freigesetzte Jod wurde wie üblich titriert.

Lösung wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt und von Zeit zu Zeit analysiert. Die Zusammensetzung der Lösung sowie der Wert des H_2O_2 -Fehlers wurde nach Verlauf von 0, 17, 24 und 38 Stunden bestimmt.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse wurden in Tab. XI zusammengestellt. Auf Grund der erhaltenen Analysendaten wurde sodann aus reiner Peroxyessigsäure und reinem Wasserstoffperoxyd die jeweils der beobachteten Zusammensetzung entsprechende Lösung hergestellt. Die derart bereiteten Lösungen

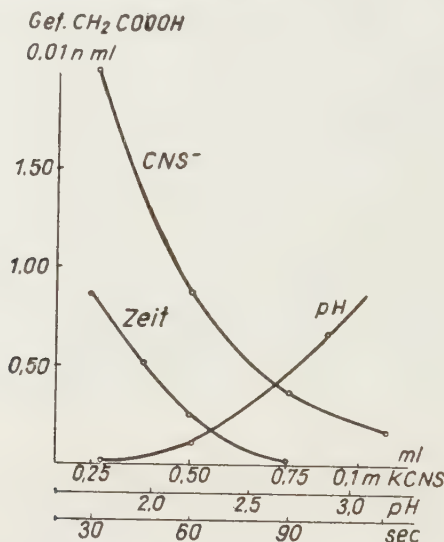


Abb. 3. Abhängigkeit der Reaktion zwischen Peroxyessigsäure und Rhodanidionen von den Versuchsbedingungen

wurden sofort analysiert und der Wert des H_2O_2 -Fehlers bestimmt. Die erhaltenen Daten wurden ebenfalls in Tab. XI, in der mit Stern bezeichneten Kolonne zusammengefaßt.

Aus dieser Zusammenstellung geht deutlich hervor, daß sowohl in den nach Vorschrift der Autoren dargestellten, wie auch in den frisch bereiteten Lösungen die gleichen H_2O_2 -Fehler erhalten wurden. Es sei erwähnt, daß die Analysen genau nach Vorschrift der zitierten Autoren mit äußerster Sorgfalt darauf durchgeführt wurden, daß die pH-Werte der natürlichen und der frisch bereiteten Lösungen bis auf mindestens 0,05 pH-Einheiten übereinstimmen. Bei Nichterfüllung dieser Forderung können bedeutende Abweichungen beobachtet werden. Aus den dargelegten Versuchen kann geschlossen werden, daß der H_2O_2 -Fehler in dem H_2O_2 — CH_3COOH -System ebenso wie in dem H_2O_2 — H_2SO_4 -System unter den gegebenen Versuchsbedingungen in erster Linie von der Wasserstoffperoxydkonzentration abhängt. Da die Werte der H_2O_2 -Fehler in dem aus den Komponenten frisch bereiteten sowie in dem verdünnten und sich selbst überlassenen System miteinander überein-

Tabelle XI

Der Wert des H_2O_2 -Fehlers in dem verdünnten und sich selbst überlassenen, sowie in dem aus reinen Stoffen von Zeit zu Zeit frisch hergestellten System $H_2O_2-CH_3COOOH$

Zeit Stunden	Zusammensetzung der Lösung		Gef. H_2O_2 0,01n ml	ΔH_2O_2 0,01n ml	Gef.*	$\Delta H_2O_2^*$
	CH_3COOOH 0,01n ml	H_2O_2 0,01n ml			0,01n ml	
0	4,67	3,03	2,19	0,84	2,20	0,83
17	4,44	3,18	2,36	0,82	2,35	0,83
24	4,34	3,28	2,48	0,80	2,48	0,80
38	4,22	3,40	2,62	0,78	2,61	0,79

* Analysendaten der Lösungen, die auf Grund der im Zeitpunkt der Analyse gefundenen Zusammensetzung aus den reinen Komponenten frisch bereitet wurden.

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt, mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt und nach Verlauf einer Wartezeit von 30 sec mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert. Nach Verlauf von 5 sec wurden 0,3 g KJ in die Lösung gestreut. Das freigesetzte Jod wurde wie üblich titriert.

stimmen, so folgt, daß die Entwicklung des H_2O_2 -Fehlers (Solvat- H_2O_2) von der Vorgeschichte des Systems unabhängig ist. Es muß berücksichtigt werden, daß in dem sich selbst überlassenen System während der Beobachtungszeit die folgenden, sich aus den Eigenschaften der anwesenden Stoffe ergebenden Änderungen stattfinden: die Menge der Peroxyessigsäure nimmt infolge der vorschreitenden Hydrolyse ab, und dementsprechend wird auch der pH-Wert der Lösung (in geringem Maße) erniedrigt. Diese Effekte können insgesamt ergeben, daß der in Prozenten der Peroxyessigsäure ausgedrückte Wert des relativen H_2O_2 -Fehlers zunimmt. Es muß betont werden, daß durch die Erkennung des Gesagten auch der einzig mögliche, gewichtige Einwand gegen die Induktions-Auffassung abgelehnt wird.

Die bis jetzt mitgeteilten Beobachtungen und Daten weisen darauf hin, daß im Falle des $H_2O_2-CH_3COOH$ -System unter den nämlichen Bedingungen untersucht wird, wie es durch die genannten Autoren mit dem $H_2O_2-H_2SO_4$ -System geschah, kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Systemen besteht. Wenn dem so ist, so sollte es aber möglich sein, die Übereinstimmung der Eigenschaften der beiden Systeme auch in der Weise nachzuweisen, daß durch die Änderung der Versuchsbedingungen die von den genannten Autoren im $H_2O_2-H_2SO_4$ -System beobachteten Änderungen auch im Schwefelsäuresystem hervorgerufen werden.

So weisen z. B. die Daten der Tab. VII deutlich darauf hin, daß der H_2O_2 -Fehler bereits in Gegenwart von verhältnismäßig wenig Wasserstoffperoxyd einen Grenzwert erreicht (s. Kurve α in Abb. 2), wenn in den Lösungen von pH 3 bei Konstanthaltung der Peroxyschwefelsäurekonzentration die Menge des Wasserstoffperoxyds variiert wird. Jenseits dieses Schwellenwertes wird die Menge des Wasserstoffperoxyds vergeblich geändert, der H_2O_2 -Fehler bleibt unverändert. Es genügt somit, allein das pH der Lösung zu erhöhen, und schon ergibt sich der H_2O_2 -Fehler als von der Wasserstoffperoxydkonzentration unabhängig, wie es von den genannten Autoren im Wasserstoffperoxyd-Essigsäure-System gefunden wurde. In der Tab.

XII (s. auch Abb. 4) wurden die Daten zusammengestellt, die anschaulich demonstrieren, wie die Reduktion durch Sulfoeyanid im genannten System von den Versuchsbedingungen abhängt.

Tabelle XII

Die Abhängigkeit der Reduktion durch Sulfoeyanid im System $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ von den Versuchsbedingungen

Einwaage		Gesamt oxyd. kap.			pH	KCNS 0,1m ml	Reaktions- dauer sec
0,01n H ₂ SO ₄ ml	0,01n H ₂ O ₂ ml	Einwaage	Gef.	Diff.			
		0,01n ml					
a)							
2,83	7,46	10,29	8,30	1,99	3,00	0,5	15
2,83	7,46	10,29	7,90	2,39	2,50	0,5	15
2,83	7,46	10,29	7,65	2,64	2,10	0,5	15
2,83	7,46	10,29	6,98	3,31	1,30	0,5	15
2,83	7,46	10,29	6,86	3,43	0,90	0,5	15
b)							
2,83	7,46	10,29	8,70	1,59	3,6	0,5	15
2,83	7,46	10,29	8,06	2,23	3,6	0,5	45
2,83	7,46	10,29	7,35	2,94	3,6	0,5	120
2,83	7,46	10,29	6,90	3,39	3,6	0,5	180
c)							
2,83	7,46	10,29	8,30	1,99	3,0	0,5	15
2,83	7,46	10,29	7,50	2,79	3,0	1,5	15
2,83	7,46	10,29	7,14	3,15	3,0	2,0	15
2,83	7,46	10,29	6,86	3,43	3,0	3,0	15
2,83	7,46	10,29	6,86	3,43	3,0	4,0	15

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt und mit der in der Tabelle angegebenen Menge einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt. Nach Verlauf der angegebenen Wartezeiten wurde die Reaktion mit Hilfe von 0,3 g KJ abgestellt und nach weiteren 5 sec die Lösung mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert. Das freigesetzte Jod wurde wie üblich titriert.

Wie aus den Daten leicht ersichtlich ist, hängt die neben der Peroxyschwefelsäure ab-reagierte Wasserstoffperoxydmenge in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ab. Verläuft die Reduktion durch Sulfoeyanid bei einer Azidität von pH 3, so bleibt die Reaktion der Peroxyschwefelsäure unvollständig, wie dies im Falle des Wasserstoffperoxyd-Essigsäure- Systems gefunden wurde (s. Tab V). Ein »Solvat- H_2O_2 « kann somit bei pH 3 auch in diesem System nicht beobachtet werden. Wird das pH erniedrigt, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, und dementsprechend entsteht ein stets anwachsender H_2O_2 -Fehler. Wird bei einer für die Reaktion ungünstigen Wasserstoffionenkonzentration die Zeitdauer der Reduktion durch Sulfoeyanid erhöht, so nimmt der H_2O_2 -Fehler proportional zu. Das nämliche Verhalten ist auch bei Erhöhung der Rhodanidionenkonzentration zu beobachten.

Die in Tab. XIII (s. Abb. 5) angeführten Daten mögen veranschaulichen, in welcher Weise die zwischen der reinen Peroxyschwefelsäure und den Sulfoeyanidionen stattfindende Reaktion von den Versuchsbedingungen abhängt.

Werden diese Daten mit denen der Tab. X (Abb. 3) verglichen, so können wir daraus schließen, daß die Eigenschaften der reinen Peroxyschwefelsäure

Gef. Oxyd. Kapaz
0,01 n ml

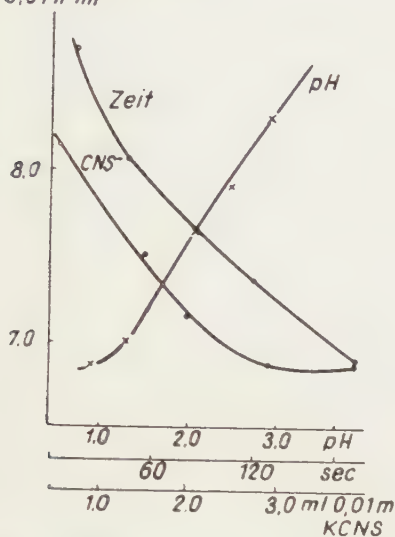


Abb. 4. Abhängigkeit der Reduktion durch Sulfocyanidionen von den Versuchsbedingungen im System H_2O_2 — H_2SO_5

Gef. H_2SO_5
0,01 n ml

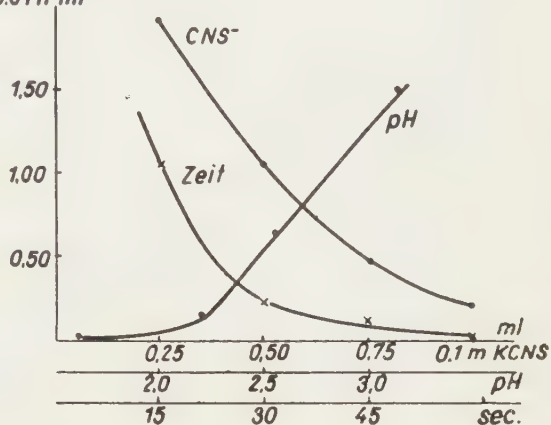


Abb. 5. Abhängigkeit der Reaktion zwischen Peroxyschwefelsäure und Sulfocyanidionen von den Versuchsbedingungen

Tabelle XIII

Abhängigkeit der zwischen der Peroxyschwefelsäure und den Sulfocyanidionen stattfindenden Reaktion von den Versuchsbedingungen

Einwaage 0,01n H_2SO_5 ml	Gefunden 0,01n H_2SO_5 ml	$\Delta\text{H}_2\text{SO}_5$ 0,01n ml	pH	KCNS 0,1m ml	Reaktions- dauer sec
3,66	1,07	2,59	2,85	0,5	15
3,66	0,22	3,44	2,85	0,5	30
3,66	0,12	3,54	2,85	0,5	45
3,66	0,03	3,63	2,85	0,5	60
3,66	1,50	2,16	3,15	0,5	15
3,66	0,64	3,02	2,55	0,5	15
3,66	0,14	3,42	2,20	0,5	15
3,66	0,02	3,64	1,60	0,5	15
3,66	1,93	1,73	2,85	0,25	15
3,66	1,07	2,59	2,85	0,50	15
3,66	0,50	3,16	2,85	0,75	15
3,66	0,23	3,43	2,85	1,00	15

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde auf 20 ml aufgefüllt, und das pH der Lösung auf den angegebenen Wert eingestellt, die Lösung mit einer in der Tabelle angegebenen Menge einer 0,1 m KCNS-Lösung versetzt. Nach Verlauf der angegebenen Wartezeiten wurde die Reaktion mit Hilfe von 0,3 g KJ abgestellt, und nach weiteren 5 sec die Lösung mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert. Das freigesetzte Jod wurde wie üblich titriert.

mit denen der reinen Peroxyessigsäure ebensogut übereinstimmen, wie wenn diese Peroxysäuren in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd reagieren. Die beiden Peroxysäuren unterscheiden sich nur in quantitativer Hinsicht einigermaßen voneinander: die Peroxyschwefelsäure reagiert mit einer etwas größeren Geschwindigkeit als die Peroxyessigsäure.

Aus den erwähnten Erörterungen geht klar hervor, daß eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den Eigenschaften der beiden Systeme vorliegt, und daß allein die Änderung der Versuchsbedingungen die Schuld daran trägt, daß die beiden Systeme von den erwähnten Autoren für verschieden gefunden wurden.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß wir die von den genannten Autoren angenommene Adduktbildung auch mit Hilfe der sogenannten kontinuierlichen Variationsmethode nachzuweisen versuchten. Nach den komplexchemischen Untersuchungen von DENISON [5] und JOB [6] wurde in neuerer Zeit [7] diese Methode auch zur Untersuchung von anderen in Lösung verlaufenden Reaktionen mit Erfolg angewandt.

Zur Anwendung der kontinuierlichen Variationsmethode wurden die Messungen in der Weise vorgenommen, daß bei Änderung der Mengen der Komponenten die H_2O_2 -Fehler gemessen wurden. Es wurde selbstredend sorgfältig darauf geachtet, daß die Bedingungen der Cyanidreaktion unverändert bleiben. Die hierbei zu beobachtenden Maßregeln beziehen sich in erster Linie auf die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, Volumen der Lösung, Rhodanidionenkonzentration, Zeitdauer der Reaktion, ferner auf die Reihenfolge der Zufügung der Reagentien. Die Ergebnisse der unter Berücksichtigung der vorerwähnten Gesichtspunkte durchgeführten Versuche wurden in den Tabellen XIV (Kurve *a*) in Abb. 6), XV (Kurve *b*) in Abb. 6) und XVI (Abb. 7) zusammengestellt. Wird der relative H_2O_2 -Fehler gegen den Molenbruch der Komponenten aufgetragen, so werden im Sinne der mitgeteilten Diagramme, monoton

Tabelle XIV

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im System $H_2O_2-CH_3COOH$ in Abhängigkeit von dem Molenbruch der Komponenten

Einwaage 0,01n CH_3COOH ml	0,01n H_2O_2 ml	Gefunden H_2O_2 0,01n ml	ΔH_2O_2 0,01n ml	ΔH_2O_2 %	ΔH_2O_2 in % an der CH_3COOH
0,50	9,50	9,33	0,17	1,79	34,0
1,00	9,00	8,73	0,27	2,77	27,0
2,00	8,00	7,50	0,50	6,00	25,0
3,00	7,00	6,40	0,60	8,57	20,0
4,00	6,00	5,37	0,63	10,50	15,7
5,00	5,00	4,35	0,65	13,00	13,0
6,00	4,00	3,44	0,56	14,00	9,3
7,00	3,00	2,50	0,50	16,76	7,1
8,00	2,00	1,62	0,38	19,00	4,7
9,00	1,00	0,79	0,21	21,25	2,3

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxysäuren wurde mit destilliertem Wasser auf 20 ml aufgefüllt, dann in jedem einzelnen Fall auf genau pH 3,05 eingestellt, mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt und nach Verlauf einer Wartezeit von 30 sec mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert. Nach Verlauf von weiteren 5 sec wurden in dem Reaktionsgemisch 0,3 g KJ aufgelöst. Das freigesetzte Jod wurde wie üblich titriert.

steigende Kurven erhalten, die keine Maxima aufweisen. (Werden die Werte der H_2O_2 -Fehler in Prozenten der angewandten Peroxysäure ausgedrückt, wie dies von den genannten Autoren getan wurde, so werden im Wesen die gleichen, doch invers verlaufenden Kurven erhalten, wie es aus den, in der letzten Kolonne der vorerwähnten Tabellen mitgeteilten Daten wohl ersichtlich ist.)

Tabelle XV

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im System H_2O_2 — CH_3COOH in Abhängigkeit vom Molenbruch der Komponenten

Einwaage 0,01n CH_3COOOH ml	0,01n H_2O_2 ml	Gefunden H_2O_2 0,01n ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ 0,01n ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ %	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ in Prozenten der CH_3COOOH
9,00	1,02	0,55	0,47	46,1	5,2
8,00	2,04	1,20	0,84	41,2	10,5
7,00	3,06	1,95	1,11	36,3	15,9
6,00	4,08	2,86	1,22	29,8	20,3
5,00	5,09	3,85	1,24	24,4	24,8
4,00	6,10	4,88	1,22	19,9	30,5
3,00	7,14	6,12	1,03	14,3	34,3
2,00	8,16	7,25	0,91	11,15	45,5
1,00	9,20	8,72	0,48	5,22	48,0

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde mit 1 ml einer 2n Schwefelsäure angesäuert und auf 25 ml aufgefüllt. Das pH wurde genau auf 1,27 eingestellt, mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt und nach Verlauf einer Wartezeit von 60 sec mit 0,3 g KJ versetzt. Das freigewordene Jod wurde wie üblich titriert.

Tabelle XVI

Änderung des H_2O_2 -Fehlers im System H_2O_2 — H_2SO_4 in Abhängigkeit vom Molenbruch der Komponenten

Einwaage		Gefunden H_2O_2 0,01n ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ 0,01n ml	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ %	$\Delta\text{H}_2\text{O}_2$ in %-en der H_2SO_4
0,01n H_2SO_4 ml	0,01n H_2O_2 ml				
9,00	1,00	0,67	0,33	33,0	3,6
8,00	2,00	1,38	0,62	31,0	9,3
7,00	3,00	2,24	0,86	28,6	12,3
6,00	4,00	3,00	1,00	25,0	16,7
5,00	5,00	3,86	1,14	23,6	22,8
4,00	6,00	5,00	1,00	16,7	25,0
3,00	7,00	6,10	0,90	13,0	30,0
2,00	8,00	7,30	0,70	8,7	35,0
1,00	9,00	8,65	0,35	3,9	35,0

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde mit 1 ml einer 20%igen Schwefelsäure versetzt, mit dest. Wasser auf 20 ml aufgefüllt, mit 0,5 ml einer 0,1m KCNS-Lösung versetzt und 20 sec hindurch kräftig geschüttelt. Nach Verlauf der Wartezeit wurden der Lösung 0,3 g KJ zugefügt und das freigesetzte Jod wie üblich titriert.

Im Gegensatz zu den Vorerwähnten werden Maximumkurven erhalten, wenn die Werte des H_2O_2 -Fehlers in Abhängigkeit von den Molenbrüchen der Komponenten aufgetragen werden. Die Stelle des Maximums liegt in beiden Systemen bei 0,5. Es könnte auf Grund der erhaltenen Ergebnisse angenommen werden, daß die untersuchten Komponenten ein Addukt bilden, an welchem das Wasserstoffperoxyd und die Peroxysäure im Molverhältnis 1 : 1 teilnehmen.

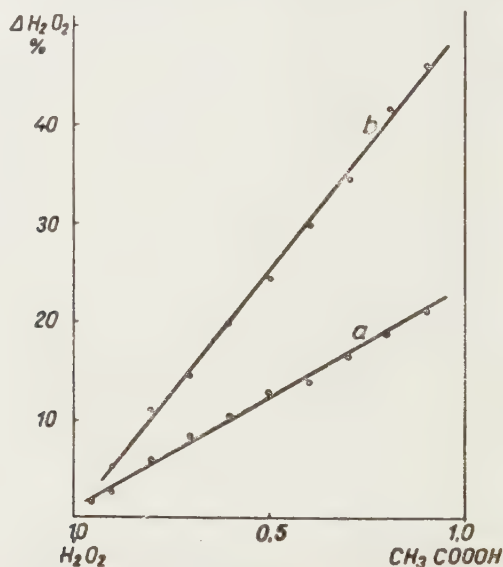


Abb. 6. Änderung des H_2O_2 -Fehlers als Funktion des Molenbruches der Komponenten im System H_2O_2 — CH_3COOOH

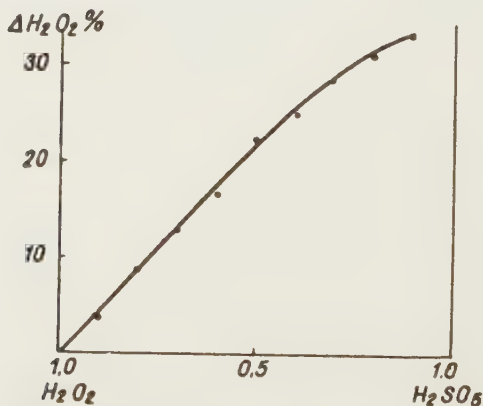


Abb. 7. Änderung des H_2O_2 -Fehlers als Funktion des Molenbruches der Komponenten im System H_2O_2 — H_2SO_5

Wollten wir uns an diese Auffassung halten, so muß daran erinnert werden, daß die von den erwähnten Autoren angegebene Zusammensetzung des Adduktes sowohl im Falle der Peroxyschwefelsäure wie auch in dem der Peroxyessigsäure einer Modifizierung bedürfte, worauf auch durch die schon früher mitgeteilten Ergebnisse die Aufmerksamkeit gelenkt wurde.

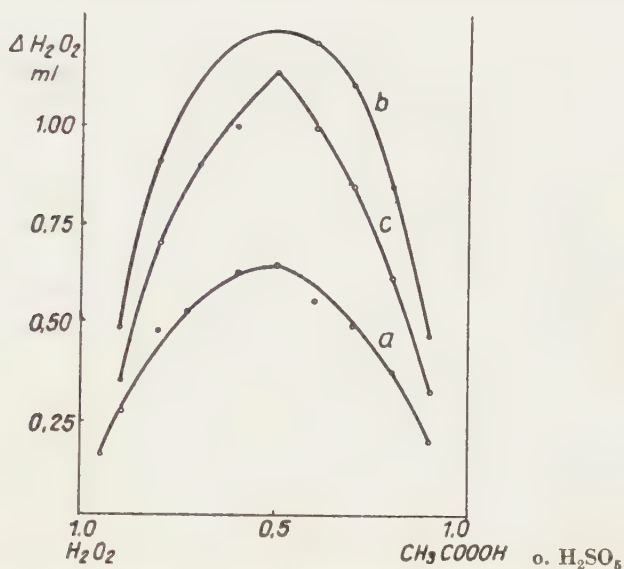


Abb. 8. Änderung des H_2O_2 -Fehlers, in Abhängigkeit vom Molenbruch der Komponenten in den Systemen $H_2O_2-CH_3COOOH$ bzw. $H_2O_2-H_2SO_5$

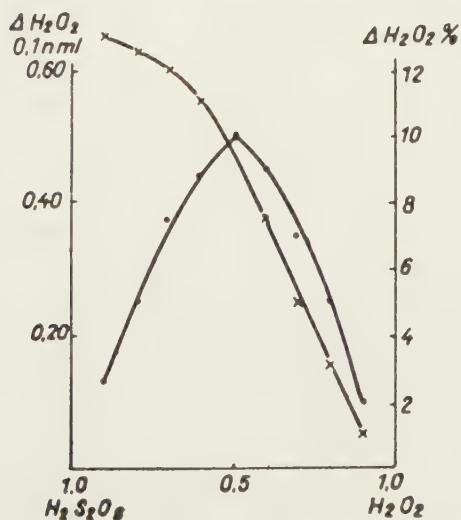


Abb. 9. Änderung des H_2O_2 -Fehlers in Abhängigkeit vom Molenbruch der Komponenten bei der permanganometrischen Titration des Systems $H_2O_2-H_2S_2O_8$

Tabelle XVII

Änderung des H_2O_2 -Fehlers in Abhängigkeit vom Molenbruch der Komponenten bei der Titration mit Kaliumpermanganat des Systems $H_2O_2-H_2S_2O_8$

Einwaage		Gefunden H_2O_2 0,1n ml	ΔH_2O_2 0,1n ml	ΔH_2O_2 %
0,1n H_2O_2 ml	0,1n $H_2S_2O_8$ ml			
9,00	1,00	8,90	0,10	1,11
8,00	2,00	7,75	0,25	3,13
7,00	3,00	6,65	0,35	5,00
6,00	4,00	5,55	0,45	7,50
5,00	5,00	4,50	0,50	10,00
4,00	6,00	3,66	0,44	11,10
3,00	7,00	2,64	0,36	12,00
2,00	8,00	1,75	0,25	12,50
1,00	9,00	0,87	0,13	13,00

Analysengang: Die eingemessene Lösung der Peroxyverbindungen wurde mit 5 ml einer 1n Schwefelsäure angesäuert und sodann auf 100 ml aufgefüllt. Das Wasserstoffperoxyd wurde mit konstanter Tropfengeschwindigkeit im Verlauf von 2 Minuten mit Hilfe von Kaliumpermanganat titriert.

Werden jedoch die Daten der Tabelle XVII an die Seite der mitgeteilten Ergebnisse gestellt (s. auch Abb. 9), so scheint es eher wahrscheinlich, daß durch die kontinuierliche Variationsmethode nicht die Existenz der Additionsverbindung, sondern der Verlauf einer Induktionsreaktion nachgewiesen wurde. Es wird nämlich auch bei der Induktionsreaktion, die bei der Titration der Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure enthaltenden Lösungen mit Kaliumpermanganat auftritt — an welcher Reaktion nach unseren früheren Untersuchungen [8] das Wasserstoffperoxyd und die Peroxyschwefelsäure im Molverhältnis 1 : 1 teilnehmen — das Maximum des H_2O_2 -Fehlers ebenfalls bei einem Molenbruchwert von 0,5 vorgefunden. Dieses Ergebnis ist wohl verständlich, nimmt doch der Induktionsfehler bei, mit gleicher Elektronenzahl reagierenden Verbindungen seinen größten Wert in dem Falle an, wenn das Molverhältnis der an der Reaktion beteiligten Komponenten 1 : 1 beträgt.

Auf Grund der bis zur Zeit gesammelten Beobachtungen meinen wir, daß bei den aus Peroxysäuren und Wasserstoffperoxyd bestehenden Systemen der an Hand der Rhodanid-Reduktion zu beobachtende H_2O_2 -Fehler mit Hilfe der Induktionsreaktion einfacher gedeutet werden kann, als durch Dipolassoziations-effekte. Die weitere Klärung der Frage bedarf jedoch der kinetischen Untersuchung der stattfindenden Reaktionen. Eine diesbezügliche Forschungsarbeit wurde bereits in Angriff genommen.

Für die wertvollen Diskussionen sprechen Verfasser Dr. Z. G. SZABÓ, Universitätsprofessor, korrespondierendem Mitglied der Akademie ihren herzlichsten Dank aus.

LITERATUR

1. E. PUNGOR, E. SCHULEK und J. TROMPLER : *Acta Chim. Hung.* **4**, 417 (1954).
2. E. SCHULEK, E. PUNGOR und J. TROMPLER : *Acta Chim. Hung.* **4**, 445 (1954).
3. L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI : *Z. anal. Chem.* **142**, 423 (1954).
4. E. PUNGOR, J. TROMPLER, Zs. R. HORVÁTH und E. SCHULEK : *Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl.* **6**, 365 (1955).
5. R. B. DENISON : *Trans. Faraday Soc.* **8**, 20, 35 (1912).
6. P. JOB : *Ann. Chim.* **9**, 113 (1928).
7. G. CHARLOT und R. GAUGUIN : *Les méthodes d'analyse des réactions en solution* (Masson et Cie, Paris) 1951.
E. A. MARTELL und M. CALVIN : *Chemistry of the Metal Chelate Compounds* (Prentice Hall Inc., New York) 1952.
L. J. CSÁNYI : *Magyar Kém. Folyóirat* **61**, 1 (1955) ; *Acta Chim. Hung.* **14**, 69, 79, (1958).
8. CSÁNYI L. und F. SOLYMOŠI : *Acta Chim. Hung.* **13**, 19 (1957).

ZUSAMMENFASSUNG

Die sich zwischen Sulfoeyanid-Ionen und Peroxyschwefelsäure (CARO'sche Säure), bzw. Peroxyessigsäure in An- bzw. Abwesenheit von Wasserstoffperoxyd verlaufende Reaktion wurde einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Es wurde bestätigt, daß Wasserstoffperoxyd mit Rhodanid-Ionen nicht darum reagiert, weil infolge einer Dipolassoziationserscheinung sich Peroxysäuresolvate (Peroxysäure von neuem Typ) bilden, sondern darum, weil in den genannten Systemen eine Induktionsreaktion stattfindet.

ON THE REACTION BETWEEN PEROXY COMPOUNDS AND THIOCYANATE IONS

Notes to the existence of peroxy acid solvates (peroxy acids of a new type)

L. J. CSÁNYI and F. SOLYMOŠI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University Szeged)

Received March 31, 1956

Summary

The reaction between thiocyanate ions and peroxy sulphuric acid (CARO's acid) as well as peroxyacetic acid has been submitted to a careful examination. It has been found that hydrogen peroxide undergoes a reaction with the thiocyanate ions not because, due to a dipole association phenomenon, "solvate"-peroxy acids, peroxy acids of a new type formed, but as a result of an induction reaction taking place in the mentioned systems.

О РЕАКЦИИ, ПРОИСХОДЯЩЕЙ МЕЖДУ ПЕРЕКИСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ТИОЦИАНОВЫМИ ИОНАМИ

Примечания к существованию сольватов перекисной кислоты (перекисные кислоты нового типа)

Л. Й. ЧАНЫИ и Ф. ШОЙМОШИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед)

Поступило 31 марта 1956 г.

Резюме

Подробно исследованы реакции, происходящие между тиоциановыми ионами и кислотой Каро, а также между тиоциановыми ионами и перекисной уксусной кислотой, в отсутствие и присутствии перекиси водорода. Найдено, что перекись водорода вступает в реакцию с тиоциановыми ионами не потому, что вследствие дипольных ассоциационных явлений зарождаются сольваты перекисной кислоты, т. е. перекисные кислоты нового типа, а потому, что в указанных системах имеет место индукционная реакция.

Dr. László J. CSÁNYI }
Frigyes SOLYMOŠI } Szeged, Beloiannisz tér 7



ON THE FORMATION OF ISOPOLY ACIDS

PAPER CHROMATOGRAPHIC STUDY OF THE AGGREGATION PROCESS OF MOLYBDIC ACID

L. J. CSÁNYI

(*Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged*)

Received May 24, 1956*

On studying the reaction between H_2O_2 and polymolybdate ions, it has recently been found that the quantity of the strong acid liberated during the course of disaggregation due to peroxidation depends on the nature of the molybdate aggregate reacting [1]. In the case of dimolybdate ions no strong acid will be liberated while dealing with trimolybdate about 1 *M*, with tetramolybdate about 2 *M* and in the case of hexamolybdate as much as about 4 *M* strong acid was obtained. On the basis of the foregoing the splitting into simple ions can be written as follows:



It has also been shown [1] that in the case of commercial ammonium-7-molybdate, and paramolybdate ($\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-}$) prepared by us, a considerable deviation appeared from the values expected according to the above equation. It is surprising, however, that the deviation only occurs with polyprotic polymolybdates. This deviation raises the question as to whether polyprotic polymolybdic acids exist at all, or the substance regarded as a polyprotic acid consists of a mixture of smaller aggregates, *e. g.* heptamolybdic acid is the mixture of hexa- and mono- or tri- and tetra-, or tetra- and monomolybdic acids.

The assumption is supported by the following observations:

a) According to the above reaction, in the case of dimolybdate ions no formation of strong acid can take place (indeed, no acid of measurable quantity was found, although on adding hydrogen peroxide to a solution of dimolybdate a considerable decrease of pH, from 5.3 to 4.1 was observed). This can be explained by the presence of a greater aggregate in small quantities, the peroxidation of which yields small amounts of strong acid.

b) In the case of tetramolybdic acid, instead of the expected 2 *M* strong acid, only 1.9 *M* was measured, indicating in addition to tetramolybdic acid, also the existence of smaller aggregates, possibly of unchanged monomolybdate ions.

* Presented May 24, 1957 by Z. G. SZABÓ.

To solve these problems it seemed necessary to study the aggregation process caused by acids. On the nature of the aggregation process several observations give information.

1. In the aggregation process the hydroxyl group of the compound plays an essential role. Previous experiments have clearly shown that monomolybdate ions under the action of an acid combine only in the absence of hydrogen peroxide. When hydroxyl groups are exchanged by perhydroxyl groups, no aggregation takes place.

2. Aggregation is connected with less acidic hydroxyl groups which show a tendency to condensation reactions. This is the case with chromic acid ($K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$) as well as with silicic acid ($K_1 = 2 \cdot 10^{-10}$). Likewise, acids inclined to the formation of heteropoly acids as phosphoric and arsenic acids possess rather less dissociable hydroxyl groups. According to observations, the weaker the acidic dissociation, the greater might be the extent of the condensation (cf. silicic acid).

As is known, monomolybdic acid is a twoprotic acid. Its first dissociation constant has been determined by NOVOSELOVA [2], recently by ISSA and KHALIFA [3]. Its value is $K_1 = 10^{-2}$. The determination of the second dissociation constant, however, has been made difficult by the formation of poly ions. Its order of magnitude can be estimated on one hand from the pH of a pure alkali molybdate solution, (pH = 8,0—8,5) and on the other hand, on the basis of the fact that on titrating molybdate ions, the pH of the half neutralization is about 5,5. Considering these facts the value of K_2 must range somewhere between 10^{-5} and 10^{-6} . Therefore, it can be expected that alkali-1-molybdate ions begin to aggregate about pH 6.

As condensation reactions necessitate the liberation of the less acidic hydroxyl groups, the introducing step will be the formation of an acidic salt:



The acidic salts condensate thereafter under loss of water:



Further addition of acid forms acidic dimolybdate ions (NaHMo_2O_7) the condensation of which yields tetramolybdate and so on. However, in such a way, not only aggregates consisting of an even number of molybdenum atoms form but *e. g.* also an acidic mono- and a dimolybdate ion may condense to trimolybdate, further to hexamolybdate ions. For the formation of compounds of high molecular weight, the dissociation of the rather less acidic hydroxyl groups is also responsible. The dissociation conditions of polymolybdic acids are as yet unknown, but on the basis of analogues (*e. g.* phosphoric acid) it can be expected that the strength of the acid increases — if not even in a great extent — with increasing molecular weight.

Thus, the aggregation goes on until the hydrogen ion concentration becomes high enough to suppress the dissociation of the less acidic hydroxyl groups. Since the dissociation constants of weakly acidic hydroxyl groups of isopoly acids presumably do not differ considerably from each other, it may be supposed that on adding certain quantity of strong acid no uniform product will form, but one can obtain an equilibrium system of different aggregates. We are of the opinion that the equilibrium system is affected on the one hand, by the dissociation conditions and on the other hand, by the spatial arrangement of the aggregates. If this is the case, ions of more favourable dissociation conditions in the given medium, furthermore ions of more favourable steric arrangement will combine to a larger extent than other ions. Consequently, a smaller or greater quantity of them will participate in developing the equilibrium system. New features of the disclosed presumption against earlier theories are: the importance of the dissociation conditions and of the spatial arrangement of mono- and polyacids are emphasized. Thus, two problems previously not examined will be raised. The first one is, whether a really uniform product forms by aggregation provoked by acids, or the above equilibrium system exists. The other one is, whether aggregation represents a condensation (*i. e.* simple ions combine under loss of water) or a polymerisation process (without loss of water), or the polyderivates are formed partly by condensation, and partly by polymerisation. If a condensation process takes place, then solely and exclusively derivates of twoprotic acids may arise independently of the even or odd number of molybdenum atoms combined, while polymerisation enables the formation of polyprotic acids too. As to the first question, the above suggestion is supported by literature data. We must mention here the dialysis measurements of BRINTZINGER and RATANARAT [4], who found that in a solution of alkali-1-molybdate of about pH 6, the value of dialysis coefficient continuously decreases with time, referring to an advancing polymerisation. According to their views, in a medium of about pH 6, the composition of the solution is not uniform, but there are presumably mono-, tri- and hexamolybdate ions present. When the hydrogen ion concentration of the molybdate solution was increased (pH 5—1.5), the value of the dialysis coefficient became independent of the duration of dialysis. The ionic weight calculated from the obtained data indicates the existence of hexamolybdate ions ($\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$).

On determining the crystal structure of heteropolytungstic acid KEGGIN [5] found tritungstate groups in the molecule. This fact shows that there is also the smaller tritungstate aggregate present, in addition to hexatungstic acid which was presumed by JANDER and coworkers [6] solely capable of existing under the given conditions.

Regarding the second question, the previous data partly confirmed the condensation, and partly the polymerisation process. Thus, *e.g.* a number of authors [7] formulated tri-, tetra-, octa-, deca- and hexadecamolybdates as

two protic acids, while first of all JANDER and co-workers [6] suggested the existence of polyprotic hexamolybdic acids on the basis of conductivity and thermometric titrations. According to our opinion, analytical data are not suitable to decide — just because of the development of aggregation equilibrium — whether two or polyprotic derivatives are present, as they yield only mean values. Conductivity measurements and thermometric titrations as well as diffusion and dialysis measurements carried out in order to determine the ionic weight, are not precise enough to decide *e.g.* whether $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ or $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ions are present in the solution, the difference of the weight of the two ions being only about 1%, *i.e.* as much as the limit of error of the diffusion and dialysis measurements.

Since earlier data proved unsatisfactory to confirm our suggestion, more adequate methods were necessary. This paper deals, however, only with the verification of the aggregation equilibrium system. This verification has been attempted with the use of paper chromatography presuming that mono- and polymolybdate ions give characteristic and well-defined spots.

Namely, on determining molybdate ions, ALMÁSSY and STRAUB [8] have recently found that in a solvent of proper ethanol–water composition in the presence of a small quantity of acid a long-expanded spot will form, while the increase of acid concentration shortens the length of the spot. This may be due to the fact that in the presence of a great amount of mineral acid the pH of the solution is lower than the isoelectric point of molybdic acid (pH 1,4). Consequently, one spot can be only obtained since below the pH of the isoelectric point uniform molybdenum trioxo hydrate is present.

In our experiments the ascendent technique was applied. A 0,01 *M* solution of commercial ammonium-7-molybdate was used in the preliminary experiments. 0,04 ml of the solution was placed on Whatman No. 1 filter paper (diameter of the initial spot was about 12 mm) and distilled water was used as a solvent, the pH of which being adjusted with perchloric acid to 5,2. In that case the mean quantity of the solute ran together with the solvent front. Besides this, a continuous structureless band of low Mo content was observable from the initial site to the solvent front. Although the result obtained with water showed that the 7-molybdate is not uniform, a more adequate solvent was necessary. A mixture of 40 ml of water, 30 ml of isopropyl alcohol and 30 ml of ethanol proved suitable. The pH of this solvent was adjusted to 5,3 with perchloric acid, since most of the applied solutes had about the same pH value. The applied solutions were 0,05 *M* referred to Mo, excepting that of heptamolybdate, which was 0,07 *M*.

Drops were placed on paper strips of 20 cm \times 30 cm at a distance of 3,5 cm from one another, the strips were dried in air, then placed in a glass cylinder (10 cm in diameter and 35 cm in height) the area of which was previously saturated with solvent vapours. The glass cylinder was then covered and chromatograms prepared until a rise of about 22–25 cm was attained (10–12 hrs). Strips were dried at 50–80° C and developed with a weakly acid solution of potassium ferrocyanide. The results obtained are summarized in Table I.

The data show that alkali-1-molybdate gives a well-defined spot at an R_F value of 0,58 which denotes that on the effect of a weakly acidic solvent no appreciable aggregation takes place (see Fig. 1, chrom. 1).

In contrast to that, on adding 1 *M* perchloric acid per 1 *M* of 1-molybdate forming thus “dimolybdate”, two well-defined spots appear (Fig. 1 and 2, chrom. 2). The first spot has an R_F value of 0,23, the second one of 0,58. The ratio of

Table I

Substance	Preparation Addition of $M \text{ HClO}_4$ / $1 M$ monomolybdate	Spots (R_F values)	
		I.	II.
Monomolybdate	0,00	—	0,58
Dimolybdate	1,00	0,23	0,58
Paramolybdate	1,17	0,23	0,58
Tetramolybdate	1,50	0,23	0,58
Hexamolybdate	1,67	0,23	0,58
Heptamolybdate	—	0,22	0,58 as well
(commercial)			as faint, indistinct spots of 0,30, 0,34 and 0,42 R_F value

the area of the first to that of the second spot is $1/4$, indicating that under the action of the applied $1 M$ of acid, only $1/5$ part of monomolybdate ions present combined to greater aggregates, $4/5$ part of them remaining unchanged. Fig. 1

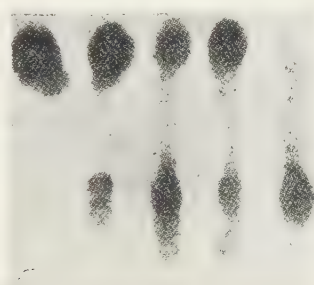


Fig. 1. 1. 0,04 ml 0,05 M monomolybdate, 2. 0,04 ml 0,05 M dimolybdate, 3. 0,04 ml 0,05 M tetramolybdate, 4. 0,04 ml 0,05 M paramolybdate, 5. 0,04 ml 0,05 M hexamolybdate

clearly shows that the two spots are connected by an indistinct structureless band, which is presumably due to the fact that, beside mono- and polymolybdate ions existing at an R_F value of 0,23, also smaller aggregates formed in a lesser quantity and resulted in the indistinct band just mentioned.

In the case of "tetramolybdate", if $1,5 M$ of perchloric acid was added to $1 M$ of molybdate, a similar chromatogram as the above one was obtained. (Fig. 1, chrom. 3). Accordingly, no uniform aggregates formed, but about 30—35% of the applied molybdate ions were still present as unchanged monomolybdate, while 45—50% existed as aggregates (R_F value 0,23). The remaining molybdates contributed to the formation of the structureless band.

With paramolybdate (adding $1,17 M$ perchloric acid to $1 M$ monomolybdate) also two spots have been observed. (Fig. 1, chrom. 4 and Fig. 2, chrom. 3). About 75% of total molybdate ions appeared at R_F value 0,58, whilst the others

combined to greater aggregates at R_F value 0,23. The two spots are bound similarly by a continuous indistinct band.

In the case of hexamolybdate only one spot was observable. It was, however, less defined than with the former ones, and a rather large halo appeared around its center. Besides this, there was a rather faint continuous band expanding till R_F value 0,58 (Fig. 1, chrom. 5 and Fig. 2, chrom. 4).

With commercial ammonium-7-molybdate a more distinct spot was observed between R_F values 0,21 and 0,44, having several centres. In addition to the main center located at R_F value 0,23, three smaller centres appeared which could, however, hardly be defined. Here also the faint indistinct band appeared towards the greater R_F values (Fig. 2, chrom. 5).

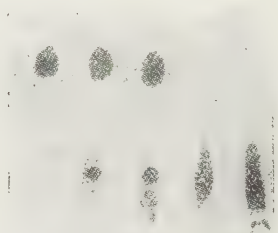


Fig. 2. 1. 0,04 ml 0,05 *M* monomolybdate, 2. 0,04 ml 0,05 *M* dimolybdate, 3. 0,04 ml 0,05 *M* paramolybdate, 4. 0,04 ml 0,05 *M* hexamolybdate, 5. 0,04 ml 0,05 *M* heptamolybdate

The spot in the chromatograms appearing at R_F value 0,58 undoubtedly originates from monomolybdate ions. Beside this spot, in the case of greater aggregates formed by addition of mineral acids, a new one appears at R_F value 0,23. Since the latter can always be found, this aggregate may be of a somewhat great stability. It is reasonable to believe, based on semiquantitative data that this stable aggregate is the hexamolybdate ion. Hence, as already mentioned, no strong acid formation is perceptible at the peroxidation of dimolybdate ions, but according to the chromatogram, also greater aggregates of a not negligible quantity arise ([1] loc. cit). The ratio of the area and the colour intensity of the first and the second spots is 1/4, which means that under the action of the applied 1 *M* acid 1/5 *M* hexamolybdate arises from the monomolybdate, while 4/5 *M* monomolybdate remain unchanged. When 1/5 *M* hexamolybdate is peroxidized, 4/5 *M* of strong acid, whilst on peroxidizing the unchanged monomolybdate ions, 4/5 *M* base will be liberated. Hence, during the course of peroxidation of "dimolybdate" no strong acid formation is observable. The result is the same with "tetramolybdate". In that case, about 3/5 part of the alkali-1-molybdate turned into hexamolybdate, and 2/5 part remained unchanged in the form of monomolybdate. In the course of the peroxidation of the 3/5 part hexamolybdate, 12/5 part strong acid formation is appreciable, while the reaction of mono-

molybdate with hydrogen peroxide yields $2/5$ M base, thus after all, $10/5$, i.e. 2 M of strong acid liberate. (The result of quantitative measurements was 1.9 M .) Likewise, the formation of hexamolybdate ions are evidenced by the measurements of BRITZINGER and RATANARAT [4] according to whom an ionic weight corresponding to hexamolybdate can be found at a pH value between 5 and 1.5.

On the basis of the evidences above discussed, furthermore of results of earlier authors, it can be established that our conception about the aggregation seems to be plausible; the formation of isopoly acid results in an aggregation equilibrium system, and hence, no uniform product can be obtained.

Further work is necessary before a full assessment can be made, i.e. it must be decided as to whether aggregation is really a condensation process, as suggested by the author, or a polymerisation, where the formation of polyprotic acids is also possible. Paper chromatography was not suitable to decide the whole problem. The question could be only settled if the components of the evolved equilibrium system could be separated and the separated aggregates studied one by one. We hope to solve this problem by means of ion exchange resins. Experiments in this direction are already in progress.

Thanks are due to Prof. Dr. Z. G. SZABÓ for his kind interest and to M. T. BECK for his help in the preparation of the chromatograms.

SUMMARY

It was proved with the use of paper chromatography that the aggregation of monomolybdate ions taking place under the action of an acid yields in place of a uniform product, an equilibrium system of different aggregates. This aggregation equilibrium depends on the conditions of dissociation and on the spatial arrangement of mono- and polymolybdate ions. It is probable that hexamolybdate ions are the most stable among the polymolybdate formed under the applied experimental conditions.

LITERATURE

1. L. J. CSÁNYI: *Acta Chim. Hung.* **14**, 69, 79 (1958).
2. A. W. NOVOSELOVA: *Ж. общ. хим. (J. General Chem.)* **1**, 668, (1931).
3. I. M. ISSA and H. KHALIFA: *J. Indian Chem. Soc.* **31**, 91, (1954).
4. H. BRITZINGER and CH. RATANARAT: *Z. anorg. Chem.* **224**, 97, (1935).
5. I. F. KEGGIN: *Nature*, **132**, 351, 1934; *Proc. Roy. Soc. A* **144**, 75, 1934.
6. G. JANDER and K. F. JAHR: *Kolloid Beih.*, **41**, 297, (1934); **43**, 295, (1936).
7. F. ULLIK: *Lieb. Ann.*, **144**, 204, 320, 1867; **153**, 373, (1870);
G. WEMPE: *Z. anorg. Chem.*, **78**, 298, (1912);
A. ROSENHEIM, J. FELIX: *Z. anorg. Chem.* **79**, 292, (1913).
8. GY. ALMÁSSY and J. STRAUB: *Magyar Kém. Folyóirat* **60**, 104, (1954).

ÜBER DIE BILDUNG DER ISOPOLYSÄUREN

Untersuchung des Aggregationsprozesses der Molybdänsäure mittels Papierchromatographie

L. J. CSÁNYI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 24. Mai 1956

Zusammenfassung

Eine durch Papierchromatographie durchgeführte Untersuchung zeigte, daß bei der durch Säurewirkung hervorgerufenen Aggregation von Monomolybdat-Ionen statt einem einheitlichen Produkt ein Aggregations-Gleichgewichtssystem gebildet wird. Die Entwicklung dieses Gleichgewichtssystems hängt von den Dissoziationsverhältnissen der einfachen bzw. Polymolybdat-Ionen und von deren räumlicher Anordnung ab. Unter den bei den gegebenen Versuchsverhältnissen gebildeten Poly-Ionen sind wahrscheinlich die Hexamolybdat-Ionen die beständigsten.

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ИЗОПОЛИКИСЛОТ

Агрегация ионов молибдата кислотного металла, происходящая под влиянием кислоты

Л. Й. ЧАНЫ

(Кафедра неорганической и аналитической химии университета г. Сегед.)

Поступило 24 мая 1956 г.

Резюме

С помощью метода бумажной хроматографии может быть доказано, что при агрегации ионов иономибдата, происходящей под влиянием кислоты, получается не однообразный продукт, а формируется агрегационная равновесная система. Сформирование равновесной системы зависит от диссоциационных отношений и конфигурации ионов ионо- и полимолибдата. Среди поли-ионов, полученных при данных экспериментальных условиях, ионы гексамолибдата представляют самыми устойчивыми.

Dr. László J. CSÁNYI Szeged, Beloianisz tér 7.

INVESTIGATIONS OF ANTIHISTAMINES, II.*

SIMPLE NEW SYNTHESIS OF ETHYLENEDIAMINE DERIVATIVES

L. TOLDY, M. KRAUT and L. VARGHA

(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received June 9, 1956

A new synthesis of the antihistamine known as Synopen, pertaining to the group of pyribenzamines [N-(p-chlorobenzyl)-N-(2-pyridyl)-N' : N'-dimethyl ethylenediamine (IV) chlorohydrate] was carried out, which, in addition to being favourable from preparative points of view, appears to be suitable for producing other similar compounds, mainly of substituted pyribenzamines as well.

2-(β -Dimethylaminoethyl)-aminopyridine (I) served as a starting substance in principle prepared by the method of HUTTRER and DJERASSI [1], from 2-aminopyridine-Na and β -dimethylamino-ethyl chloride, however, with the modification that the reaction was conducted in a homogeneous medium of toluene-pyridine. In this way, we succeeded in raising the yield from 50 to 75%.

In further experiments, I was acylated with p-chlorobenzoyl chloride into N-(p-chlorobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N' : N'-dimethyl ethylenediamine (II). On reducing II by lithium aluminium hydride, instead of the expected IV, I and p-chloro-benzylalcohol (V) formed, from the cleavage of an amide bond. An identical observation was reported by SZABÓ [2], when reducing a similar amide by lithium aluminium hydride.

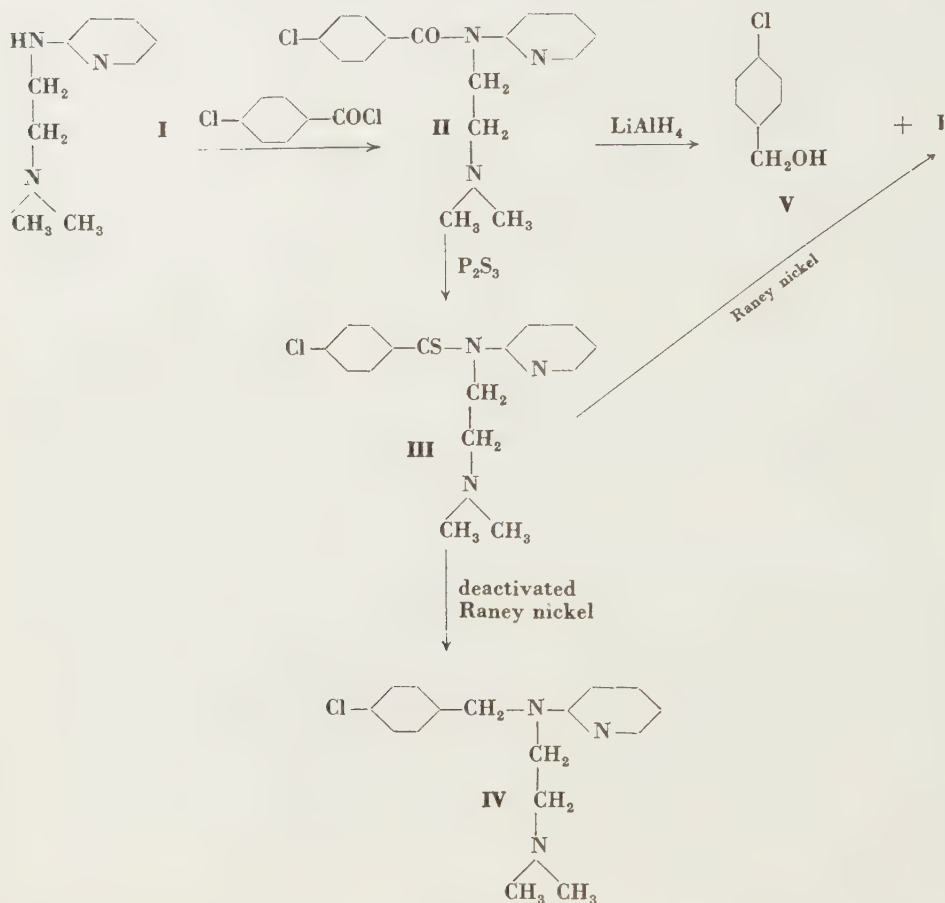
Therefore, II was converted by P_2S_5 into N-(p-chlorothiobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N' : N'-dimethyl ethylenediamine (III), the aim was to obtain IV by hydrogenolysis of the thioamide group with Raney nickel. Preparation of amines from thioamides by using Raney nickel was described by KORNFIELD [3]. However, on following this method, and reacting III with Raney nickel prepared according to Org. Synth. 21,15 in an ethanolic or dioxane solution, cleavage of the molecule was observed, only I being separable from the reaction mixture.

Reduction of III into IV could be achieved by a modification of the KORNFIELD method. Namely, when Raney nickel was deactivated by boiling in acetone, III could be converted into IV in an acetonic medium in a fair yield.

It has been earlier reported by SPERO [4] that Raney nickel preparations of various activities affect the same sulphur compound in a different way, in

* Part I: Acta Chim. Hung. 15, 19 (1958).

that the treatment of thiolesters by Raney nickel gave, depending upon the degree of the activity of Raney nickel, either primary alcohols or aldehydes.



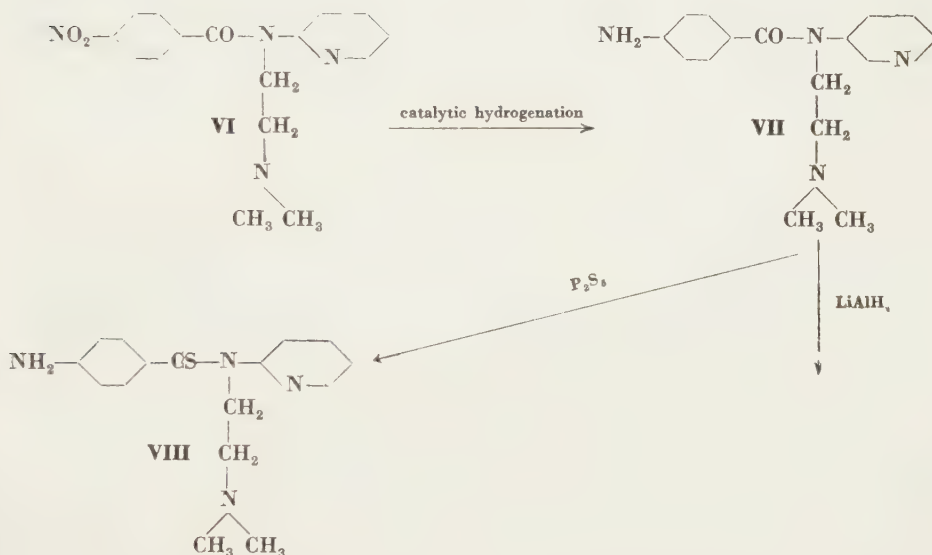
The previously mentioned method of the authors, owing to its simplicity and to its favourable yields, appears to be suitable for the benzylation of amines, mainly for preparing substituted pyribenzamines in cases when the known method, based on the condensation of I and the appropriate benzyl haloid with sodium amide [5, 1], proves cumbersome or fails, due to difficulties in preparing the appropriate benzyl haloid or in carrying out the condensation.

In order to study the antihistamine effects of this type of acid amides (II, III) serving as intermediates in the preparation of Synopen, some other similar acid amides were also produced by essentially the same method. For this purpose, I was converted by acylation with p-nitro-benzoyl chloride into N-(p-nitrobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (VI). This latter afforded on catalytic hydrogenation the appropriate aminobenzoyl deri-

vative (VII), which, when treated with phosphorus pentasulphide, gave thioamide VIII.

Amides II, III, VI, VII, VIII showed but extremely weak antihistamine effects.*

Reduction of VII by lithium aluminium hydride gave, similarly to that of II, cleavage products, of which I has been isolated.



Experimental**

2-(β -Dimethylamino-ethyl)-aminopyridine (I)

A solution of 188 g (2 moles) of 2-aminopyridine in 550 ml of dry pyridine was added in 30 minutes, under stirring, to the suspension of 102,5 g (2,03 moles) of 77% sodium amide in 150 ml of dry pyridine, then the temperature of the mixture (of which ammonia was liberated on addition of 2-aminopyridine) raised gradually to 100° in 90 minutes.

In the last 30 minutes of heating, a fresh solution of β -dimethylamino ethylchloride was prepared by sprinkling 144 g (1 mole) of β -dimethylamino ethylchloride chlorohydrate [6], under stirring and cooling by ice, into the mixture of 250 ml of 5 N sodium hydroxide (1,25 mole) and 250 ml of toluene. The liberated base was dissolved by toluene. On shaking the aqueous phase with 100 ml of toluene, the combined toluene solutions were dried over ignited potassium carbonate and filtered. At 20° the filtrate was poured into the pyridine solution of 2-aminopyridine-Na earlier obtained, the mixture heated in an hour to 105° and kept at this temperature for 24 hours, when sodium chloride precipitated in the form of a jelly. On removing the solvents by vacuum distillation, the residue was cooled by ice, treated with 300 ml of ice-water, the separated oil taken up with 200 ml of toluene, the aqueous phase saturated with potassium carbonate and shaken with further 3×200 ml of toluene. On drying the combined toluene solutions over

* Pharmacological tests were carried out by Dr. L. GYERMEK in this Institute.

** All melting points are uncorrected.

ignited potassium carbonate, and after removing toluene by distillation, the residue was fractionated. At 110° under 17 mm pressure 100 g of 2-aminopyridine distilled as forerun, whereas at 139–141°, under 13 mm the main fraction of 124 g of 2-(β -dimethylaminoethyl)-aminopyridine was obtained in a 75% yield, referred to β -dimethylamino ethylchloride.

N-(p-chlorobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N': N'-dimethyl ethylenediamine (II)

p-Chlorobenzoyl chloride (94,42 g; 0,54 mole) was dropwise added in 25 minutes, under cooling by ice, to the solution of 89 g (0,54 mole) of I in 400 ml of dry pyridine, the formed crystalline pulp was stirred at 20° for an hour and, filtered by suction. On suspending the obtained chlorohydrate of II (m. p. 214–216°) in 140 ml of water and adding 100 ml of 40% sodium hydroxide, under cooling by ice, II appeared as an oily substance solidifying to crystals. Yield 98,8 g (60%), after recrystallisation from methanol m. p. 106–107°.

$C_{16}H_{18}ON_3Cl$ (303,5). Calcd. N 13, 85; Cl 11,7. Found N 13,8; Cl 11,64%.

N-(p-Chlorothiobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N': N'-dimethyl ethylenediamine III

On adding 77 g (0,346 mole) of pulverized phosphorus pentasulphide to the solution of 98,18 g (0,324 mole) of II 340 ml of dry pyridine, the mixture was refluxed for 45 minutes on an oil bath, the dark brown liquid obtained was cooled by ice, then poured onto ice, made alkaline with 845 ml of 5 N sodium hydroxide, shaken with 1700 ml of benzene, the separated benzene phase washed with 850 ml of water and 3×1700 ml of 5 N hydrochloric acid. The hydrochloric acid extracts were combined, made alkaline with 40% sodium hydroxide, under cooling by ice, and III, appearing as an oily substance, taken up with 1 liter of benzene. On drying the benzene solution over potassium carbonate, the solvent was removed by distillation in vacuum and the residue, which was partially solid, recrystallised from gasoline, ether or ethanol. Yield 61,75 g (60%), m. p. 85°.

$C_{16}H_{18}N_3ClS$ (319,5). Calcd. N 13,17; Cl 11,13; S 10,0. Found N 13,1; Cl 10,90; S 10,8%.

M. p. of the chlorohydrate of III ranged 208–209°.

N-(p-Chlorobenzyl)-N-(2-pyridyl)-N': N'-dimethyl ethylenediamine (IV)

Raney nickel (120 g) prepared according to Org. Synth. 21, 15 and kept under isopropanol was suspended in 1000 ml of acetone and deactivated by refluxing, during stirring, for an hour. Then 10 g of III in 350 ml of acetone was added dropwise and the mixture boiled, under stirring, for a further 5 hours. After separating nickel, acetone was distilled in vacuum and the residual oil fractionated. On refractionating the distillate obtained at 150–160° under 0,2 mm, 5,45 g (60%) of IV distilled at 154–155° under 0,2 mm. The chlorohydrate of IV with m. p. 172–174° in every respect proved to be identical to Synopen prepared by the known method [7].

$C_{16}H_{20}N_3Cl \cdot HCl$ (326,27). Calcd. N 12,9; Cl 21,7; Cl^- 10,86. Found N 12,92; Cl 21,35; Cl^- 10,89%.

Reduction of II by lithium aluminium hydride

After refluxing 0,24 g of lithium aluminium hydride with 100 ml of dry ether for 30 minutes, 3,03 g (0,01 mole) of II was added and refluxed for a further 2,5 hours, allowed to stand overnight, 100 ml of 1,0 N hydrochloric acid cautiously added dropwise, during shaking and cooling with ice, the ethereal phase separated and was washed with 20 ml of 5 N hydrochloric acid. The combined hydrochloric acid extracts were made alkaline by 40% sodium hydroxide, saturated with potassium carbonate, the separated oil taken up with benzene and the benzene solution dried over potassium carbonate. On fractionation, at first 1,14 g of I, identified in form of its picrate, distilled at 65–73° under 1 mm, then unchanged II (0,53 g) at 140° under 0,7 mm.

The ethereal solution was washed by a 5% solution of sodium hydrogen carbonate and water, dried over magnesium sulphate, ether removed by distillation, and the residue (1,03 g) recrystallised from benzene, to afford a product identical to p-chlorobenzylalcohol, m. p. 70–72°.

C_7H_7OCl (142,5). Calcd. Cl 24,95. Found Cl 24,25%.

Reduction of III by Raney nickel

The mixture of a solution of 1 g of **III** in 16 ml of ethanol, 4 ml of water and 5 g of **III** Raney nickel prepared according to Org. Synth. **21**, 15, was refluxed for 1 hour, nickel removed by filtering, the filtrate evaporated in vacuum. On distilling the residue, 0,7 g of yellowish oil was distilled at 80–110° under 0,5 mm. Boiling its solution in 7 ml of ethanol with 30 ml of 5% ethanolic solution of picric acid for 10 minutes, it was converted into crude picrate, m. p. 176–186°, which, on recrystallisation from 570 ml of methanol gave 0,35 g pure picrate, m. p. 197–200°. On admixture of authentic picrate of **I**, no depression of m. p. was observed [8].

N-(p-Nitrobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (VI)

Freshly distilled pulverised p-nitrobenzoyl chloride (155,4 g; 0,832 mole) was added, during stirring and ice-cooling, to the solution of 135 g (0,816 mole) of **I** in 815 ml of dry pyridine, the mixture allowed to stand for 48 hours, the precipitated chlorohydrate of **VII**, m. p. 199°, filtered by suction, dissolved in 200 ml of water and made alkaline, under cooling by ice, with 80 ml of 40% sodium hydroxide, to afford 190 g (74%) of white crystals of **VI**. Repeated recrystallisation from dry ethanol yielded 163 g of **VI**, m. p. 124°.

$C_{16}H_{18}O_3N_4$ (314). Calcd. N 17,8. Found N 17,2%.

N-(p-Aminobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (VII)

The solution of 121 g of **VI** in 500 ml of dry ethanol (**VI** proved to be only partially soluble) was hydrogenated at ordinary pressure and room temperature in the presence of 121 g of Raney nickel catalyst. After uptake of the calculated amount of hydrogen and the conventional processing, the oily product was recrystallized from 210 ml of water, the white crystals washed with 2 × 60 ml of ice-water and dried in a desiccator over phosphorus pentoxide at 60° to give 94,88 g (74%) of substance of m. p. 94–95°.

$C_{16}H_{20}ON_4$ (284). Calcd. N 19,7. Found N 19,3%.

N-(p-Aminothiobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (VIII)

The mixture of 25,2 g (0,114 mole) of phosphorus pentasulphide and 110 ml of pyridine was refluxed for half an hour, then the solution of 30,5 g (0,1 mole) of **VII** in 100 ml of dry pyridine added dropwise in 15 minutes. After boiling for 45 minutes, the mixture was allowed to stand overnight, poured onto 400 g ice, shaken with 700 ml of chloroform and 280 ml of 5 N sodium hydroxide, filtered, the chloroformic phase of the filtrate shaken with 340 ml of ice-cold 5 N sodium hydroxide, then with 3 × 670 ml of ice-cold 5 N hydrochloric acid. The combined hydrochloric acid extracts were filtered, made alkaline, under cooling with ice, by 2000 ml of 40% sodium hydroxide, the separating oil taken up with 200 ml of benzene, the benzene solution dried over magnesium sulphate, evaporated, and the obtained 18 g of sticky crystalline residue recrystallized from 28 ml of dry ethanol. On washing the precipitated yellow needles with 2 × 5 ml of dry ether, yield 7,44 g (23,4%), m. p. 160–167°. Repeated recrystallization from ethanol afforded substance of m. p. 170–172°.

$C_{16}H_{20}N_4S$ (300). Calcd. N 18,7; S 10,7. Found N 18,65; S 11,0%.

Reduction of VII by lithium aluminium hydride

On refluxing the mixture of 8 g (0,28 mole) of **VII**, 5 g of lithium aluminium hydride and 160 ml of dry ether for 5 hours under stirring, excess lithium aluminium hydride was decomposed by ethylacetate, the ethereal solution shaken with 2 × 100 ml of 1,0 N hydrochloric

acid, the combined hydrochloric acid extracts filtered and, under ice-cooling, made alkaline by adding 45 ml of 40% sodium hydroxide. Subsequent to saturation by potassium carbonate, the mixture was shaken with 2×50 ml of benzene and the benzene extracts processed to yield 1,53 g of an oil boiling under 1 mm at $98-102^\circ$, identified as **I** in the form of picrate.

A part of the afore-mentioned procedures was described in patent specifications, filed in 1953 and 1955 [9].

SUMMARY

A simple new synthesis of N-(p-chlorobenzyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl ethylenediamine (**IV**), the chlorohydrate of which is known under the name Synopen as an efficient antihistamine, was evolved. For this purpose, 2-(β -dimethylaminoethyl)-aminopyridine (**I**) was acylated with p-chlorobenzoyl chloride into N-(p-chlorobenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethylethylenediamine (**II**), this latter converted by phosphorus pentasulphide into the appropriate thioamide (**III**), then the thioamide treated with deactivated Raney nickel to afford **IV**. On applying ordinary Raney nickel, the molecule suffers hydrogenolytic cleavage and instead of **IV**, **I** forms. The method evolved appears suitable for the preparation of other compounds of pyribenzamine type as well.

In order to study the antihistamine action of the acid amide types (**II**, **III**) serving as intermediates in the preparation of Synopen, also several other acid amides (**VI**, **VII**, **VIII**) were produced. These latter, however, showed only negligible antihistamine effects.

LITERATURE

1. C. P. HUTTRER, C. DJERASSI, W. L. BEEARS, R. L. MAYER, C. R. SCHOLZ: J. Am. Chem. Soc. **68**, 1999 (1946).
2. L. SZABÓ: Magyar Kém. Foly. **61**, 338 (1955).
3. E. C. KORNFELD: J. Org. Chem. **16**, 131 (1950).
4. G. B. SPERO, A. V. MCINTOSH, JR., R. H. LEVIN: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1907 (1948).
5. I. R. VAUGHAN et al.: J. Org. Chem. **14**, 228 (1949).
6. Org. Synth. **31**, 37.
7. Hungarian Pat. 140,013.
8. J. A. KAYE, I. C. KOGON, CH. L. PARRIS: J. Am. Chem. Soc. **74**, 403 (1952).
9. Hungarian Patent Applications, filed GO-294 and RI-139.

ÜBER UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANTIHISTAMINE, II.

Eine neue einfache Synthese von Äthylendiaminderivaten

L. TOLDY, M. KRAUT und L. VARGHA

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 9. Juni 1956

Zusammenfassung

Es wurde eine einfache Synthese des N-(p-Chlorbenzyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl-äthylendiamins (**IV**), dessen Chlorhydrat unter dem Namen »Synopen« ein bekanntes Antihistaminikum ist, durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde 2-(β -Dimethylaminoäthyl)-aminopyridin (**I**) durch p-Chlorbenzoylchlorid zu N-(p-Chlorbenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N':N'-dimethyl-äthylendiamin (**II**) acyliert und dieses mit Phosphorpentasulfid in das entsprechende Thioamid (**III**) übergeführt. Das Thioamid ergab nach Behandlung mit inaktiviertem Raney-Nickel **IV**. Bei Anwendung von gewöhnlichem Raney-Nickel wurde das Molekül hydrogenolytisch gespalten und statt **IV** bildete sich **I**. Das Verfahren scheint auch für die Darstellung anderer Verbindungen vom gleichen Typ verwendbar zu sein.

Die bei der Darstellung von **IV** als Zwischenprodukte dienende Säureamide (**II** und **III**), sowie die mit ihnen Analog gebaute **VI**, **VII** und **VIII** wissen nur eine sehr geringe Antihistaminwirkung auf.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АНТИГИСТАМИНОВ, II.

Новый, простой синтез производных этилендиамина

Л. ТОЛЬДИ, М. КРАУТ и Л. ВАРГА

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, Будапешт)

Поступило 9 июня 1956 г.

Резюме

Разработан новый, простой синтез N-(п-хлорбензил)-N-(2-пиридил)-N':N'-диметил-этилендиамина(IV), принадлежащего к группе соединений типа пирибензамина. Хлористый гидрат этого соединения известный под названием Синопен, как эффективное антигистаминное средство. Синтез осуществляется таким образом, что 2-(β-диметиламино-этил)-амино-пиридин с помощью п-хлорбензоилхлорида ацилируется в И-(п-хлорбензоил)-N-(2-пиридил)-N':N'-диметил-этилендиамин, который под действием фосфорпентасульфида превращается в соответствующий тиаамид. В результате обработки тиаамида дезактивированным никелем Ранея, получается основание Синопен. При обработке тиаамида обыкновенным никелем Ранея происходит гидрогенолитическое расщепление молекулы, вследствие чего вместо IV образуется I. Метод кажется подходящим и для получения остальных соединений, принадлежащих к типу пирибензамина.

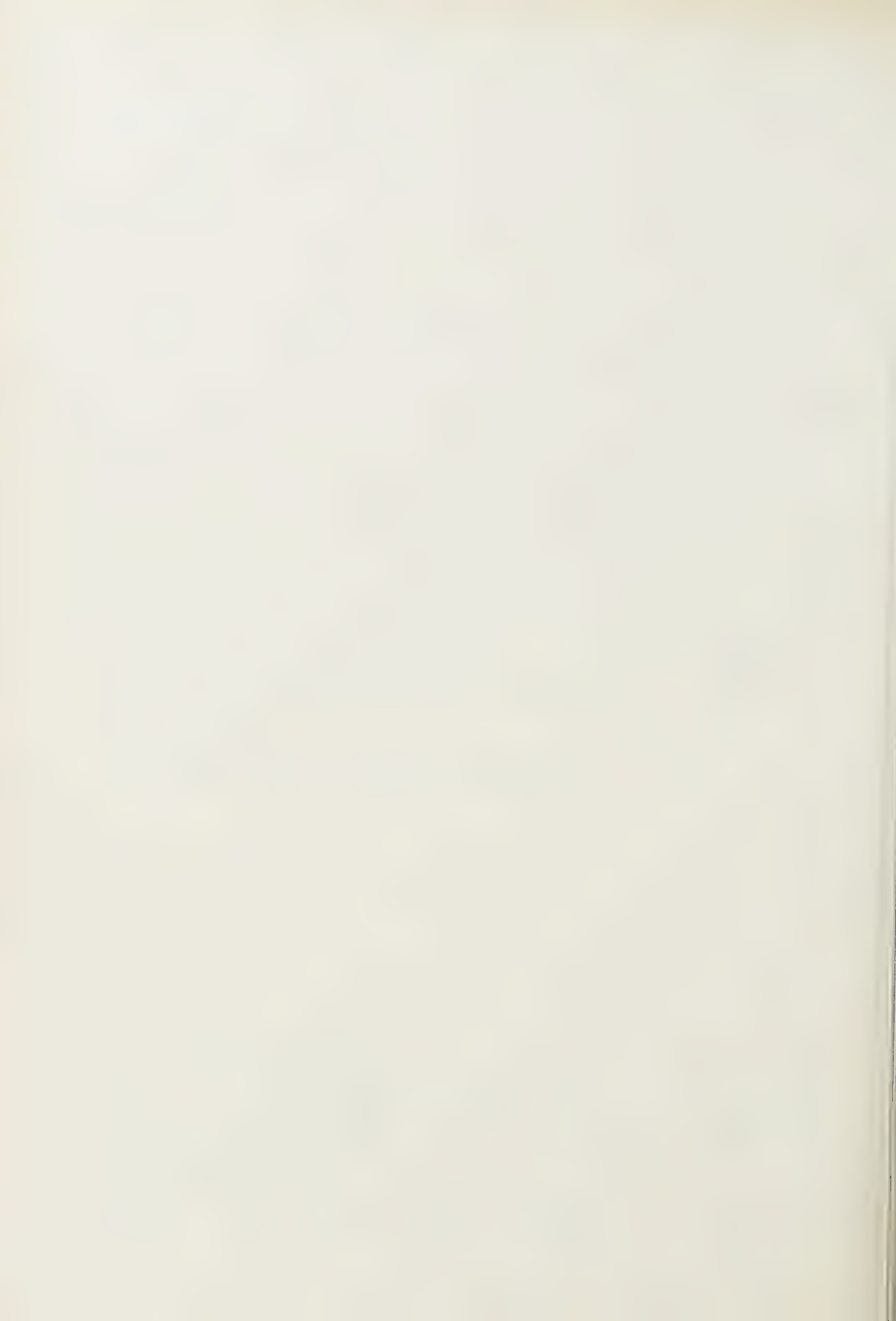
В целях изучения антигистаминного действия соединений типа амида кислот (II, III), служащих промежуточными продуктами для получения Синопена, авторы получили несколько иных амидов кислот (VI, VII, VIII). Однако, эти амиды обнаруживали весьма незначительное антигистаминное действие.

Dr. Lajos TOLDY

Miklós KRAUT

Prof. Dr. László VARGHA

} Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.



INVESTIGATION OF THE RAMAN SPECTRA OF α -FURYL AND α -BENZOFURYL KETOXIMES

G. SCHAY, GY. VARSÁNYI and F. DULLIEN

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest,
and Institute for Physical Chemistry, Technical University, Budapest)

Received September 12, 1956

Introduction

In the case of compounds of a complicated structure, which are of extreme interest from the point of view of researches in organic chemistry, the vibration spectra so far could not be interpreted to any satisfactory degree. In most cases one must be content in considering the so-called characteristic frequencies of certain types of bonds and atoms, respectively. Already a great number of conclusions have been drawn from these vibration frequency values as regards to the state of certain bonds and, respectively, the structure of atoms, in general.

One of the most difficult tasks is to establish molecular structures, to decide the problems of the "absolute" configuration of *cis-trans* isomers. Attempts to use Raman spectra for this purpose were so far successful only in the case of symmetrical molecules consisting of relatively few atoms, partly by comparison of the number of lines expected and found, partly by operating with the polarisation conditions of lines. With oximes, a single case is known of [1] when an attempt was made to establish the configuration of stereoisomers on the basis of the Raman spectra. This attempt was carried out by comparing the Raman spectra of analogous ethylene derivatives of known configuration. The results were in contrast to all other experiences in this field. To our best knowledge, more or less convincing data were obtained in this domain, by measurements of dipole moments [2, 3], of the physical methods known.

Since we had opportunity to obtain certain isomeric oximes of the highest purity, we made an attempt to establish their Raman spectra with the purpose of drawing conclusions as regards to the configurations and finer structures, respectively, of the single isomeric derivatives.

Experimental

The Raman spectra of the following pairs of isomers were established: methyl- α -furyl ketoximes (m. p. 74° and 104° , respectively); ethyl- α -furyl ketoximes (m. p. 73° and 78° , respectively); phenyl- α -furyl ketoximes (m. p. 149° and 164° , respectively); methyl- α -(5-methylfuryl) ketoximes (m. p. 83° and 110° , respectively); methyl- α -benzofuryl ketoximes (m. p. 154° and 161° , respectively); and phenyl- α -benzofuryl ketoximes (m. p. 145° and 156° , respectively).*

* Thanks are due to GY. OCSKAY for preparing these substances.

Since when left standing the substances quickly turned yellow they were dissolved, just prior to examination, in ethanol at about 60° , treated with bone black, filtered through filter paper and a small-pore glass filter, precipitated with water, filtered by suction and dried in a vacuum desiccator. Substances purified in this way seemed to be snow-white but, on dissolving, they yielded a slightly yellowish solutions, which quickly darkened on standing.

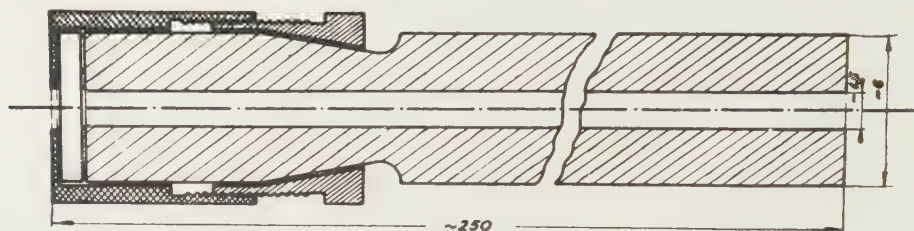


Fig. 1

When melting, the substances immediately decomposed and turned brown. As no instruments were available for examining solid substances, we were obliged to apply the solution method. In order to operate with tolerable exposures, very concentrated solutions were applied. Of the numerous solvents tested, pyridine proved to be most suitable, in that it was capable of dissolving all derivatives extremely readily. Much to our surprise, methyl- α -furyl ketoxime of m.p. 74° , both ethyl- α -furyl ketoximes and methyl- α -(5-methylfuryl) ketoxime of m.p. 83° also dissolved readily in benzene, whereas the other derivatives proved to be poorly soluble.

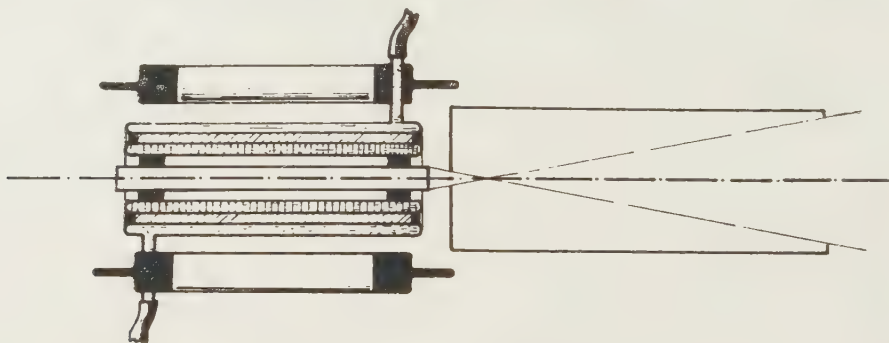


Fig. 2

As only a few tenth of grams of certain derivatives were available, spectra were established by the use of the capillary microtechnique earlier evolved [4]. By this method, the liquid to be examined is sucked up by a long thin capillary (see Fig. 1) the end of which can be airtightly closed by a small plane parallel glass disc pressed by a threaded cap to the end of the tube. The capillary Raman tube is supported by hard rubber rings (Fig. 2), in a tube system forming three jackets: the capillary being immediately surrounded by air, then from inwards outwards, by two filtering and one cooling jacket. The jacketed system itself is located in a stabilized manner in a lamp box with mirror-coated walls, cooled by tap water (see Fig. 3). Four Hanau mercury vapour lamps of 500 watt, type S 500 are included in the lamp box. It was experienced, in accordance with other authors [5] that the light intensity of mercury vapour lamps are best utilized, when the lamps are placed as close to the Raman tube as possible and mirrors of excellent quality are immediately behind them. In designing the lamp box, this was the dominant point of view. In contrast to earlier views, elliptical mirrors are in practice although of an apparently attractive technique of no advantage. Whilst the manufacture of such mirrors sets high requirements, the same effects can be attained by any mirrors when lamps are adjacent to the Raman tube and mirrors near to the lamps. In addition, in the case of a strong light filter

when the exciting line also suffers, by necessity, a strong absorption, the principle of focus conjugation does not hold good. In order to facilitate the precise adjustment of the Raman tube, the lamp box is located on a precision adjusting support, enabling horizontal and vertical movements independently of one another. The lamp box was arranged before the slit in a way that the end of the capillary Raman tube be in a close contact with the slit. As proved already earlier [4], under these conditions, when the refraction index of the liquid tested but slightly exceeds that of the glass substance of the tube, photographs of the same acuteness and quality

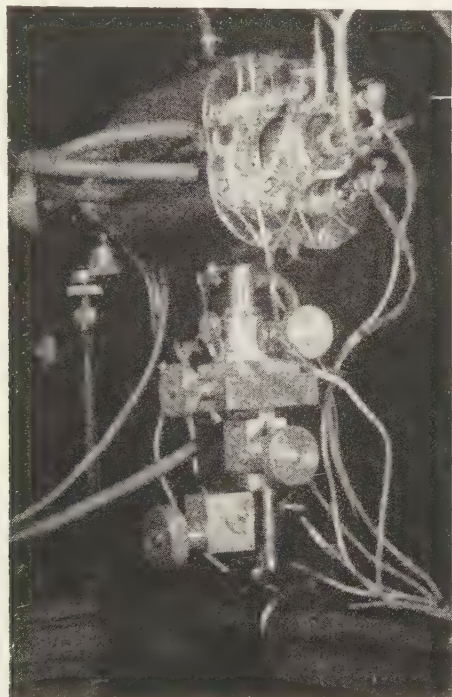


Fig. 3

may be obtained at the same exposure lengths than at operating with Raman tubes of any thickness, without image formation or making use of condensers.

¶ Since all attempts to prevent the tendency of substances to turn yellow failed, excitation by Hg e (4358 Å) could only be applied in a few instances, with substances less inclined to turning yellow whereas excitation by Hg c (5461 Å) was used with other substances. Due to lack of salts of rare earth metals, we were restricted to the use of a solution of iodine in carbon tetrachloride in the case of excitation by Hg e, and, respectively, a solution of malachitegreen, in the case of excitation by Hg c, with the purpose of suppressing the continuous background and the interfering lines of mercury. A solution of malachitegreen in hydrochloric acid-pyridine was preferred to an aqueous one, since in the former the quotient of extinction coefficients exceeds the wavelengths of the yellow and green bands, respectively those of mercury observed in aqueous solution. Much to our regret, yellow mercury bands could not be suppressed in this way to any satisfactory degree since in this case intolerably long times would be required for exposures [6]. A 1:10 ethanolic solution of nitrobenzene served as light filter removing the violet and ultraviolet domains of the spectrum. Under these conditions, although not perfect, but suitable spectra were established in 3 to 6 hours by a three-prisms glass spectrograph of the Zeiss type, equipped with a camera of 80 cm focus distance and 1:17 relative slit, Raman spectra being established by a slit width of 0,04 mm. Agfa Gelb Rapid and Rot Rapid plates were applied. As a standard scale of wave-lengths, the spectrum of the iron

arc was photographed with each spectrum, by forwarding the Hartmann diaphragm before the slit and pushing in a total reflecting prism. Owing to constructional causes of the instrument, even under these conditions small shifts between the two exposures often occurred which were corrected when evaluating the spectra.

Prior to establishing spectra, solutions were filtered by suction through fine-pored sintered glass filters for biological purposes. This simple way of purification, as stated in each case with the use of a nephelometer, retained mechanical contaminations the most perfectly. During exposure, the temperature of substance did not exceed 40° C. Plates were developed at 18° C for 4 minutes with developer D 19.

Spectra were evaluated by the use of a microphotometer, identifying the position of lines by the site of maximum blackening and determining wave-lengths of lines by interpolation, making use of the adjacent lines of iron. Measurements in general proved to be reproducible to $\pm 0,01$ mm, corresponding at a linear dispersion of about 20–25 Å/mm to a reproducibility of about ± 1 cm⁻¹ in the values of Raman frequencies. Shifts of the order of magnitude of some hundredth of mm earlier mentioned as appearing between spectrum of iron arc and Raman spectrum were corrected by observing weaker mercury lines to be found in Raman spectra, applying their wave-lengths given in literature. At the same time, on the basis of a series of mercury spectra established with the utmost care, it was also attempted to establish the wave-lengths of these mercury lines. In comparison with the iron spectra, we approached the wave-lengths in literature to a few tenths of Å, a fact proving the preciseness and reliability of our experiments.

It has already been mentioned that we did not succeed in completely establishing the Raman spectra of derivatives. This seems to be striking, even if we take into consideration that the domain 900–1100 cm⁻¹ rich in lines is rather masked by the yellow lines of mercury. However, the few lines established in our spectra were mostly of an extreme intensity. The results referring to the established spectra are presented in the Table.

The results and their discussion

The data of the Table may be interpreted as follows.

Of α -furyl derivatives, the CN bond showed the highest frequency (excepting that of the pyridine solution of ethyl- α -furyl ketoxime of m. p. 78°). This value of 1701 frequency could not be so far satisfactorily interpreted. This is in accordance with the general experience [1, 7, 8, 9] that this value ranges in aliphatic aldioximes and ketoximes about 1650–1660 cm⁻¹ and 1655–1665 cm⁻¹, respectively, whereas aromatic oximes show lower values by round 30 cm⁻¹ wave number units. A few solvent lines excepting other frequencies in the spectra of these derivatives correspond to vibrations of the furane ring, as proved by comparing the values with those of the infrared and Raman spectra, respectively, of furane and of various furane derivatives [10, 11]. As up to the present, only one line was found in the domain of 1560–1590 cm⁻¹ of the spectra of furane derivatives, one of the two lines observed by us in some cases, should be attributed to the solvent (the spectrum of pyridine established under identical conditions showed only one frequency at 1577 cm⁻¹, that of benzene three frequencies, a stronger at 1583, two weaker ones at 1601 and 1647 cm⁻¹, calculated from the line Hg c to facilitate comparison). The other solvent lines could be unambiguously excluded on the basis of comparing frequencies and intensities. In the above-mentioned domain, however, it could not reliably be decided, whether the frequencies originate from solvents or furane derivatives.

The readily evaluable lines in the spectra of benzofuryl derivatives can unequivocally be co-ordinated to vibrations of the coumarone skeleton [12].

Table of frequencies

Name of compound	M. p. °C	Solvent				
Methyl- α -furyl ketoxime	74 (syn)	benzene	1635* (s)	1566 (m) 1583 ^b (m)	1479 (e. s.)	1376 (w) 1428 (w)
	74 (syn)	pyridine	1628* (s)	1593? (m) 1577 ^b (m)	1480 (e.s.)	1374 (e.w.)
	104 (anti)	pyridine	1619* (s)	1574 (e.s.)	1492 (e. s.)	1384 (e.w.)
Ethyl- α -furyl ketoxime	78 (syn)	benzene	1636* (s)	1563 ^b (w) 1585 ^b (m)	1479 (e. w.)	1272
	78 (syn)	pyridine	1624* (m) 1701 (w)	1576 ^b (w)	1481 (s)	
	73 (anti)	benzene	1624* (m) 1606 ^b (w)	1580 ^b (s)	1490 (s) 1495? (s)	
	73 (anti)	pyridine	1617* (s)	1573 (e. s.)	1492 (e. s.)	
Methyl- α -5-methylfuryl ketoxime	110 (syn)	pyridine	1626* (m)	1525 (s)		
	83 (anti)	benzene	1623* (s)	1546 (e. s.) 1583 ^b (m)		
	83 (anti)	pyridine	1618* (s)	1544 (e. s.)		
Phenyl- α -furyl ketoxime	149 (syn)	pyridine	1595* (m)	1580 (m)	1476 (s)	
	161 (anti)	pyridine	1596* (s)	1572 (s)	1492 (e. s.)	1381 (w)
Methyl- α -benzo-furyl ketoxime	161 (syn)	pyridine	1609 (e. s.)	1556 (e. s.) not evaluable	1448 (m) 1255 (s)	
	154 (anti)	pyridine	1607 (e. s.) \times 1590* (m)	1569 (e. s.)	1441 (w) masked by Hg line	
Phenyl- α -benzo-furyl ketoxime	145 (syn)	pyridine	1610 (e. s.)	1554 (e. s.) not evaluable	1446 (m) 1494 (e. w.) masked by Hg line	
	156 (anti)	pyridine	1607 (e. s.) \times 1590* (s)	1562 (e. s.)	1447 (w) masked by Hg line	

Legend. * means CN frequencies, \times excitations by Hg e and Hg c; in all other case lines have only been obtained by Hg c excitation.

Solvent lines are denoted by ^b, whereas (e.w.) stands for extremely weak, (w) for weak, (m) for moderate, (s) for strong, (e. s.) for extremely strong.

In these derivatives, the peak about 1590 cm^{-1} rather indistinctly observable in the spectrum of only one isomer, probably corresponds to the CN frequency. In the spectrum of the other isomer, the CN line is masked by the extremely strong coumarone frequency at about 1610 cm^{-1} to such an extent that even its presence could doubtlessly not be detected.

Thus far, we were unable to interpret the extreme broadening and, respectively, doubled thickness of the strong line 1490 cm^{-1} in the benzene solution of ethyl- α -furyl-ketoxime of m. p. 73° .

In the present case, we were interested in the first line to establish whether conclusions on the configuration of isomers may be drawn from the differences observed in the Raman spectra. For this purpose, our investigations centred around CN frequencies, partly because these could be identified in a more unambiguous manner, partly since it may *a priori* be presumed that changes in these frequencies can be relatively easily attributed to structural differences.

The order of ring frequencies cannot reliably be interpreted since so far, our knowledge of the furane ring is rather limited.

It appears obvious to interpret the frequency decrease of CN in aromatic oximes by conjugation, on presuming a coplanar or nearly coplanar structure [13].

As coplanar structure is of fundamental importance in our later considerations, we cannot omit to discuss here a statement by RAMART—LUCAS [14]. Among others, also the ultraviolet absorption spectra of α -furyl ketoximes have been studied by this author. Since conjugation was always observed in the spectrum of tertiary butyl- α -furyl ketoxime, the conclusion was drawn that the carbon atom in α -position is, instead of trigonal, of tetrahedral structure. In contrast to this, on the basis of model experiments, we are of the opinion that it seems more obvious to presume that the tertiary butyl group in this compound does not exclude the coplanar structure. Other results of RAMART—LUCAS allow the same conclusions to be drawn, in that the oxime of α -trimethyl acetothienone showed a conjugation of much reduced extent, probably due to the longer action radius of the sulphur atom.

Alkyl- α -furyl ketoximes may be assumed to possess a definitely coplanar structure.

The further frequency decrease of the order of $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ observed in the spectra of benzofuryl ketoximes and phenyl- α -furyl ketoximes may be interpreted as follows. In the case of methyl- α -benzofuryl derivatives it seems probable that with the dicyclic coumarone skeleton the conjugative effect exceeds that of the furane skeleton. It also appears probable that the oxime group is rather located in phenyl- α -benzofuryl derivatives in a coplanar manner with the coumarone ring, the phenyl group not participating in the conjugation. As, in comparison to Raman spectra of benzaldoximes, the conjugative action of phenyl and furyl groups may be taken as approximately equal, the energy minimum in the case of phenyl- α -furyl ketoximes is probably represented by

an intermediate configuration not being coplanar with any rings of the oxime group. However, the sum of conjugations with both rings is, corresponding to the energy minimum, greater than it would be if one of the rings would be positioned in a complete conjugation to the oxime group, the other ring being, in turn, quite outside of conjugation.

From the Table it appears that the CN frequencies of pairs of isomers are of different value in compounds, where one of the substituents is aliphatic.

We are of the opinion that the interaction of the furane ring and the OH group of oxime is to a decisive extent responsible for the differences observed in the CN frequencies of isomers. Namely, in the *syn* derivatives (here and later we consider *syn* derivative as one, in which the OH group faces the furane and, respectively, the coumarone ring) the oxygen atom of the OH group is forced, due to its trend to attain coplanarity, to be located in the immediate vicinity of the ring, whereas in the *anti* derivative, obviously, it is positioned far from the ring.

STUART [15], in general, states that energy differences in *cis-trans* isomers may be ascribed to VAN DER WAALS forces between substituents, further to interactions between substituents and the double bond. This energy difference, as proved by experience and is easily understandable, however, also manifests itself in the frequency of the double bond, which is shown in cases available to us, higher values in the more stable modification (cf. the isomers of dimethyl ethylene and dichloro-ethylene [16a, 16b]). Of these, the *trans* modification is more stable in the case of dimethyl ethylene, the *cis* modification being more stable with dichloro-ethylenes (also the CC frequency is higher in the more stable modification!). This is interpreted by STUART in that the repulsive action of substituents is the decisive factor with dimethyl ethylenes, whilst this effect in the case of dichloro-ethylenes is overcompensated by the inductive action of polar substituents on the readily polarisable π -bond.

On interpreting the observed differences in CN frequencies by the interaction of substituents, it can be understood why two CN frequencies could not be observed in purely aliphatic oximes [7]. Namely, if not in all, but in most cases a mixture of isomers has most probably been investigated. In these compounds the interaction of substituents does not seem probable, due also to purely steric causes. The same may be the cause why, to our knowledge, all attempts to isolate isomers in the aliphatic series have so far failed.

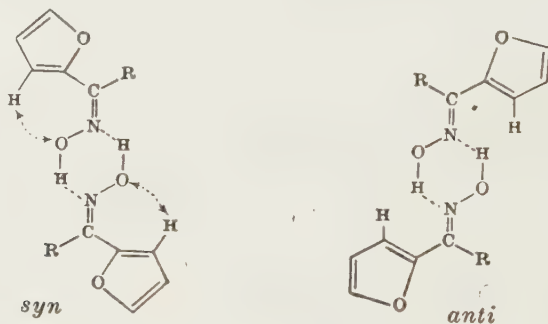
The nature of the presumed interaction may be, in principle, different. Interactions may be possible between the OH group and the CH group of ortho-position or the O atom in the ring, whilst it does not seem excluded that the system of π -electrons of the ring as well participates.

As to whether the oxygen or the hydrogen atom of the OH group may participate in the interaction with the ring, we refer to measurements carried out by CALDERBANK and LE FEVRE [2], determining dipole moments of isomeric

benzaldoximes and furaldoximes, and calculating the maximum and minimum values of dipole moments of these derivatives. The values actually measured approached the calculated minimum, which latter corresponds to the case when the hydrogen atom of the OH group (in the *syn* derivative) faces opposite the ring. The plausibility of this result is also confirmed by the repulsive action of the relatively high CN and OH dipoles. Notwithstanding, as the values of the single bond moments are rather uncertain, the conclusion drawn by the mentioned authors on the absolute configurations, otherwise in accordance with chemical results, are not to be acceptable in their full extent.

It thus seems as if the hydrogen atom of the OH group would not participate in the interaction. However, it must be considered that in the benzene solution, under the conditions of establishing the Raman spectra, *i.e.* in high concentrations, oximes are presumably present in a completely dimerized state. Consequently, all hydrogen atoms of OH groups are presumably bound.

In the case of the oximes investigated by us, it may be assumed that a linkage resembling the hydrogen bond forms between the oxygen atom of OH and the ortho-positioned hydrogen atom of the ring :

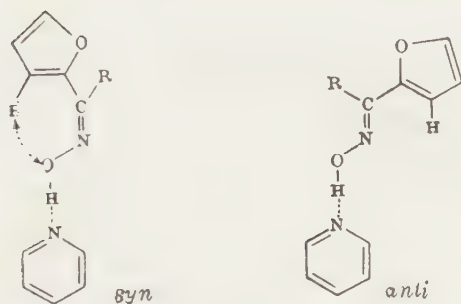


It must be noted that the possibility of a similar hydrogen bond had already been presumed by other authors too [17].

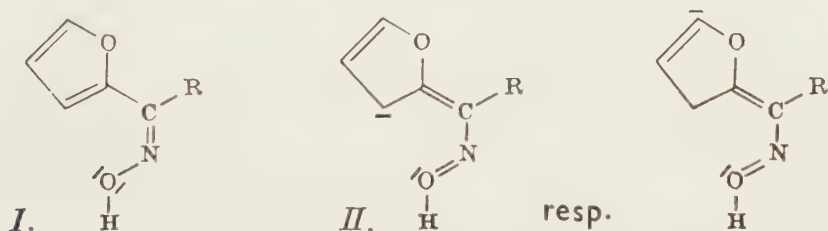
As regards the expected consequences of the mentioned interaction on the values of CN frequencies, spectra established in pyridine solutions furnish certain informations (see Table, p. 277).

CN frequencies are, as a rule, lower in pyridine media than in benzene solutions. This strong "solvent effect" is probably interpretable by presuming that pyridine suspends association, on itself entering a hydrogen bond with oximes. This is apparently also disclosed by the extremely good solubility of all oximes in pyridine. The presumed bond appears to be stronger than the association of oximes, besides, it also differs by only including the hydrogen of the OH group of oxime, whereas the nitrogen (or oxygen) remains "free" :

The values of CN frequencies in the corresponding aliphatic oximes and N-methyl alkylidene amines (SCHIFF bases) had been compared by KAHOVEC



and KOHLRAUSCH [1]. The fact that CN frequencies were, as a rule, lower in the former compounds, has been interpreted by the above-mentioned authors, by one of following two alternative effects: either the association of oximes, when a hydrogen bond on the nitrogen atom is presumed, or the stronger affinity of oxygen to electrons, by means of which oxygen is capable of pulling out π -electrons from the double bond. When no other effect could actually take place, pyridine could not show the action observed by us. Namely, the nitrogen atom of oxime becomes "free" in pyridine. Consequently, if the mentioned presumption [1] would hold good, rather an increase of frequency should be expected. Thus, it seems probable that hydrogen bond affects the strength of CN bond directly through hydrogen. This can only be possible by a change of charge density conditions in the oxime group. The fact that CN frequencies are, as a rule, lower in pyridine solutions, allows the conclusion to be drawn that the conditions of oximes examined by us may be illustrated by the following two mesomeric limit forms, though the existence of form (or more exactly: forms) II is presumably the less probable:



Obviously, in this case one must consider that the stronger the hydrogen bond, the higher is the percentage of form II in participating at the formation of the actual structure. It is evident, however, that instead of the presumed attraction by oxygen exerted on π -electrons of the double bond, just an opposite shift may take place.

Further experiments are planned for a more thorough study of this problem. In this respect the Raman spectra of methoximes appear to be of interest in that no associations or, in general, hydrogen bonds may occur with them.

It must also be mentioned that a limit form analogous to our form II has been suggested by REISER and coworkers [18] to explain why aromatic methoximes showed dipole moments lower than aliphatic ones.

Obviously, if the free pair of electrons of the oxygen atom in the hydroxyl group are localized to a certain extent by the ring hydrogen, the probability of existence of limit form II (*i.e.* the degree of conjugation) is thus reduced. Accordingly, in accordance with experiences in chemical fields the derivative with higher CN frequency should be considered as *syn* form.

On the basis of the afore-mentioned it can be understood why CN frequencies are nearly identical in both of the isomeric phenyl- α -furyl ketoximes. Namely, from the point of view of the oxime group, almost no difference can exist between the interactions of the *syn* and the *anti* derivatives, provided the furane ring occupies the presumed position.

Although the presented interpretation of experimental results appears highly probable and proved to be the sole theory leading to conclusions in accordance with chemical experiences yet it cannot be considered as unequivocally confirmed. It is believed that further investigations, including determinations of equilibria, are still needed to completely clear up this problem.

Thanks are expressed to T. BRAUN for his valuable co-operation in the experiments, further to A. SZEKENYI and Miss G. FÁSSY for their assistance in certain parts of the present work.

SUMMARY

CN frequencies in the Raman spectra of pairs of isomers of α -furyl and α -benzofuryl compounds of various configuration in general show different values. On the basis of these differences, conclusions may be drawn from the configuration of isomers, presuming that in *syn* derivatives the oxygen atom of the OH group of oxime is immediately adjacent to the ortho-positioned hydrogen of the ring. In this way, a weak hydrogen bond forms, leading to a certain extent to the localization of the free pair of electrons in the oxygen atom, which thus reduces the degree of conjugation with the ring. By using this presumption, co-ordination in full accordance with chemical experiences were established.

LITERATURE

1. L. KAHOVEC, K. W. F. KOHLRAUSCH: *Monatsh. Chem.* **83**, 614 (1952).
2. K. E. CALDERBANK, R. J. W. LE FEVRE: *J. Chem. Soc.* **1949**, 1462.
3. T. W. J. TAYLOR, L. E. SUTTON: *J. Chem. Soc.* **1933**, 63.
4. F. DULLIEN: *Acta Physica Hung.* (in the press).
5. H. H. CLAASSEN, J. R. NIELSEN: *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 353 (1953).
6. F. DULLIEN: *Magyar Tud. Akad. Közp. Fizikai Kut. Int. Közl.* **1955**, 223 (in Hungarian).
7. L. KAHOVEC, K. W. F. KOHLRAUSCH: *Ber.* **75**, 1541 (1942).
8. G. DUYCKAERTS: *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege* **21**, 196 (1952).
9. F. MATHIS: *Compt. rend.* **232**, 505 (1951).
10. L. W. PICKETT: *J. Chem. Phys.* **10**, 660 (1942).
11. G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI: *Z. phys. Chem.* **25**, 327 (1934).
12. K. W. F. KOHLRAUSCH, R. SEKA: *Ber.* **71**, 1551 (1938).
13. J. A. A. KETELAAR: *Chemical Constitution* (Elsevier) 1953. p. 201.
14. L. DE BROGLIE: *Les Applications de la Mécanique Ondulatoire a l'Étude de la Structure des Molécules* (Éditions de la Revue d'Optique Théorique et Instrumentale, Paris) 1953 p. 90—94.
15. H. A. STUART: *Die Struktur des freien Moleküls* (Springer) 1952. pp. 227—228.
- 16a. K. W. F. KOHLRAUSCH: *Ramanspektren* (Akademische Verlagsges., Leipzig) 1943. p. 124.
- 16b. M. V. VOLKENSTEIN, M. A. ELIASHEVITCH, B. I. STEPANOV: *Колебания молекул* (Vibrations of Molecules) (Gosudarstv. Izdat. Techn. Theor. Liter., Moscow—Leningrad) 1949. Vol. II, p. 417.
17. F. M. ARSHID et al: *J. Chem. Soc.* **1955**, 67.
18. A. REISER, V. JEHLICKA, K. DVORÁK: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **16**, 13 (1951).

UNTERSUCHUNG DER RAMANSPEKTREN VON α -FURYL- UND α -BENZOFURYL-KETOXIMEN

G. SCHAY, GY. VARSÁNYI und F. DULLIEN

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, und
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 2. September 1956

Zusammenfassung

Es wurde bestätigt, daß die CN-Frequenzen der Ramanspektren von Isomerpaaren der α -Furyl- bzw. α -Benzofurylderivaten in den Isomeren von verschiedener Konfiguration, im allgemeinen verschiedene Werte aufweisen. Es können auf Grund dieser Differenzen Folgerungen über die Konfiguration der einzelnen Isomeren geschlossen werden, falls man annimmt, daß bei den *syn*-Derivaten das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe des Oxims unmittelbar neben dem orthogestellten Wasserstoffatom des Ringes liegt, so daß hier eine schwache Wasserstoffbindung entsteht. Infolgedessen wird das freie Elektronenpaar des Sauerstoffes bis zu einem gewissen Grade lokalisiert und dadurch der Konjugationsgrad mit dem Ring erniedrigt. Durch diese Annahme erhält man eine mit den chemischen Erfahrungen völlig übereinstimmende Zuordnung.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРА РАМАНА КЕТОКСИМОВ α -ФУРИЛА И α -БЕНЗОФУРИЛА

Г. ШАЙ, ДЬ. ВАРШАНИ и Ф. ДУЛЛИЕН

(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук г. Будапешт, и
Институт физической химии Технического университета, г. Будапешт.)

Поступило 12 сентября 1956 г.

Резюме

В спектре Рамана изомерных пар α -фурила и α -бензофурила частоты CN в изомерах различной конфигурации вообще обнаруживают различные величины. Из этих различий можно сделать вывод относительно конфигурации отдельных изомеров, с предположением, что в производных «син» кислород гидроксила оксима находится в кольце непосредственно возле водорода в положении орто, где образуется непрочная водородная связь. Вследствие этого свободная пара электронов кислорода в определенной степени локализуется, в результате чего сопряженность ее к кольцу снижается. С помощью данного предположения считается вероятным пространственное строение, соответствующее данным химическим наблюдений.

Prof. Dr. Géza SCHAY
Dr. György VARSÁNYI
Ferenc DULLIEN

Budapest, XI. Stoczek u. 2.

UNTERSUCHUNG DER FRIEDEL-CRAFTSSCHEN UND DER FRIESSCHEN KETONSYNTHESSEN

BESTIMMUNG VON OXOVERBINDUNGEN IM REAKTIONSGEMISCH

BESTIMMUNG DER ORTHO- UND PARA-ISOMEREN NEBENEINANDER

I. SIMONYI und G. TOKÁR

(Laboratorium der Vereinigten Arznei- und Nahrungsmittelwerke, Budapest)

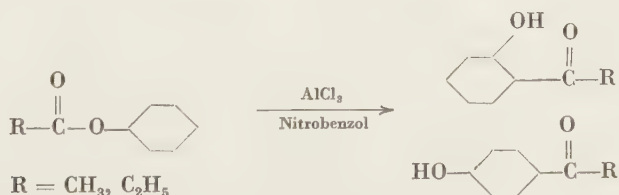
Eingegangen am 12. September 1956*

In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über eine Methode zur Bestimmung von Oxoverbindungen, die auf der Reduktion der zu untersuchenden Oxoverbindung zu Alkohol in Gegenwart eines Aluminiumisopropylat-Chloraluminiumisopropylat Gemisches und Messung des aus dem System abdestillierten Acetons beruht. Die Versuchsbedingungen schienen geeignet, um unmittelbar im Reaktionsgemisch der FRIEDEL—CRAFTSSchen und der FRIESschen Ketonsynthesen Messungen auszuführen und hierdurch den Reaktionsgang zu verfolgen.

Modellversuche mit Acetophenon erwiesen, daß die bei der FRIEDEL—CRAFTSSchen Ketonsynthese entstehenden Oxoverbindungen mittels dieses Verfahrens unmittelbar im Reaktionsgemisch bestimmt werden können. Die Untersuchung wird durch die Gegenwart großer Mengen Aluminiumchlorids nicht gestört, da das Aluminiumchlorid mit dem in großem Überschuß angewandten Aluminiumisopropylat reagiert.

Von Zeit zu Zeit entnahmen wir dem aus Benzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid bestehenden Gemische Proben und führten die Untersuchung aus. Gleichzeitig bestimmten wir den Acetophenongehalt der entnommenen Muster durch Isolierung des Acetophenons. Die Reduktion ergab etwas höhere Werte, als der isolierten Menge entsprachen. Dies kann damit erklärt werden, daß die Verluste bei der Isolierung stets größer sind, als die Fehlergrenzen der analytischen Methode.

Bei der FRIESSchen Verschiebung des Phenylacetats, bzw. Phenylpropionats entstehen o- und p-Oxyacetophenon, bzw. Propiophenon.



* Vorgelegt von L. VARGHA am 18. Oktober 1957.

Wir führten Versuche mit reinen ortho- und para-Derivaten aus und fanden, daß bei gleichen Versuchsbedingungen die p-Derivate durch ein Gemisch von

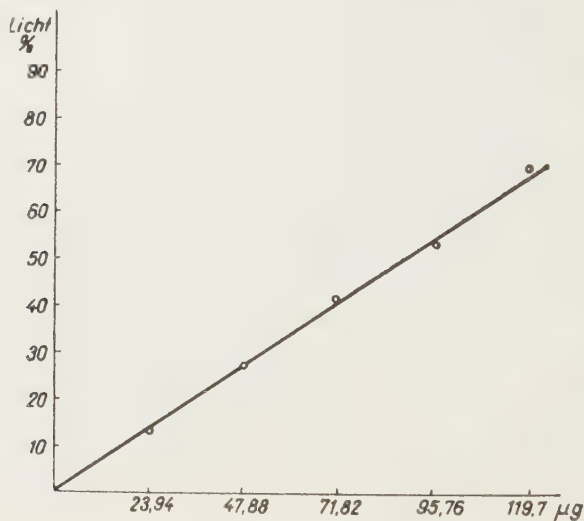


Abb. 1

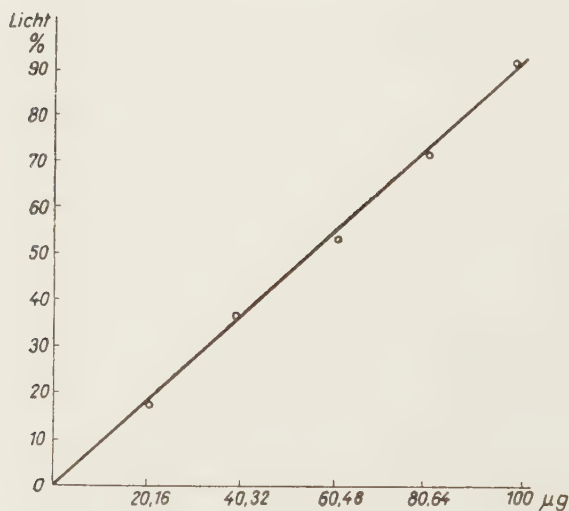


Abb. 2

Aluminiumisopropylat-Chloraluminiumisopropylat quantitativ reduziert werden können, während bei den o-Isomeren dies nicht der Fall war. Es ist anzunehmen, daß die o-Isomeren mit Chloraluminiumisopropylat Komplexe bilden, welche infolge von Chelatbildung stabilisiert werden und nicht reduzierbar sind.

Hierdurch ergab sich die Möglichkeit, das p-Isomer im Reaktionsgemisch der FRIESSCHEN Verschiebung gesondert zu messen.

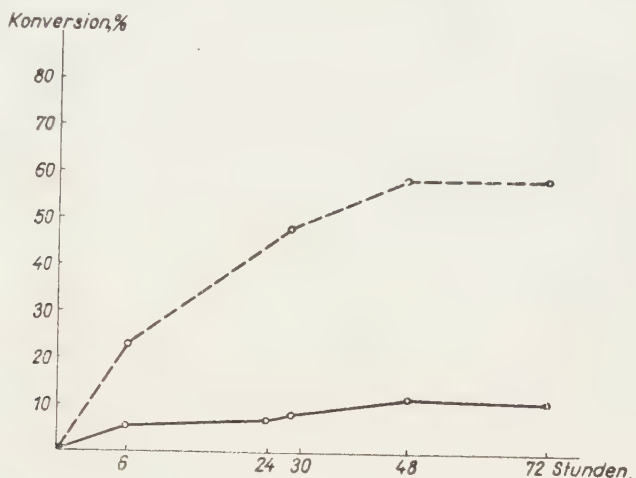


Abb. 3

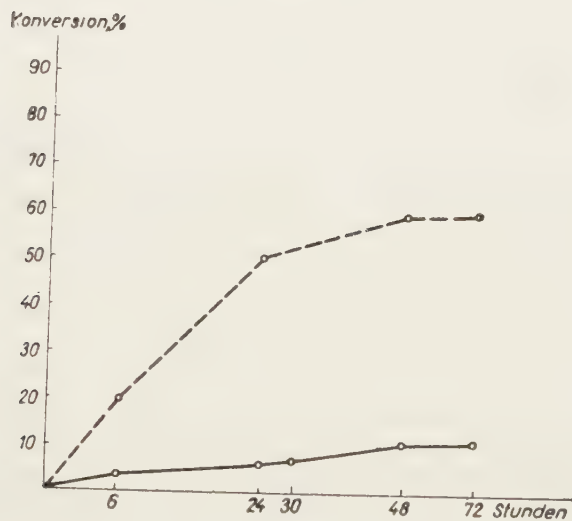


Abb. 4

Die weitere Untersuchung der o-Isomeren zeigte, daß diese infolge der Wirkung des Chloraluminiumisopropylates starke bläulich-grüne Fluoreszenz zeigen. Reines Aluminiumisopropylat oder Aluminiumchlorid bewirkt keine Fluoreszenz. Die Fluoreszenz ist wahrscheinlich der Entstehung eines Metallkomplexes zuzuschreiben, welcher sich infolge der räumlichen Nähe der Hydroxyl- und Carbonylgruppen bildet.

Durch Anwendung reinen o-Oxyacetophenons und o-Oxypropiofenons konnten wir feststellen, daß die Stärke der Fluoreszenz der Konzentration proportional ist. Beim Vermischen der entsprechend verdünnten benzolischen Lösung der Untersuchungssubstanz mit der benzolischen oder isopropylalkoholischen Lösung des Chloraluminiumisopropylats zeigte sich Fluoreszenz von gleicher Stärke. Wir führten die Messung mit Hilfe des zum Pulfrich Photometer gehörigen Fluorometers, bei 22° C mit dem Filter D-5-L₃ aus. Das Verfahren ermöglicht eine präzise Messung von noch 10 µg o-Oxyacetophenon und o-Oxypropiofenon.

Abb. 1 zeigt die Konzentrationskurve des o-Oxyacetophenons, Abb. 2 jene des o-Oxypropiofenons.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß die Gegenwart von Aluminiumchlorid bei der FRIESSchen Reaktion die Bestimmung stört. Durch Erhöhung der Menge des Aluminiumchlorids wird die Fluoreszenz sprunghaft schwächer. Wir eliminierten die störende Wirkung dadurch, daß wir das Reaktionsgemisch mit Wasser zerlegten und mit Benzol ausschüttelten. Nach Trocknen der benzolischen Lösung mit Natriumsulfat war die Bestimmung ausführbar.

Die Gegenwart des p-Isomeren, selbst in tausendfacher Menge, störte die Messung der Fluoreszenz nicht.

Wir untersuchten die FRIESSche Verschiebung des Phenylacetats und des Phenylpropionats bei Zimmertemperatur in benzolischem Medium [2]. Abbildungen 3 und 4 zeigen die erhaltenen Werte.

Die Menge der Oxo-verbindungen bei der FRIEDEL—CRAFTSSchen und FRIESSchen Synthese kann mittels der beschriebenen Methoden mit einer Genauigkeit von ± 2 —3% verfolgt werden, wodurch ein eingehendes Studium dieser Reaktionen möglich wird.

Beschreibung der Versuche

Bestimmungen von Acetophenon, p-Oxyacetophenon und p-Oxypropiofenon im Reaktionsgemisch

Darstellung von Acetophenon [3]

Das Gemisch von 160 g Aluminiumchlorid, 400 ml Benzol und 116 g zweimal destilliertem Acetylchlorid wurde eine Stunde bei 50° C aufbewahrt. Es wurden alle 15 Minuten Proben von 50 ml entnommen. 1 g der Probe wurde zur Ausführung der Bestimmung verwendet und aus dem restlichen 49 g das Acetophenon isoliert.

Darstellung von ortho- und para-Oxyacetophenon [2]

Das Gemisch von 200 g Nitrobenzol, 150 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 100 g Phenylacetat [4] wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Zu den Untersuchungen wurden Proben von je 50 g nach 1, 6, 24, 30, 48 und 72 Stunden entnommen. Zur Bestimmung des p-Isomeren wurde je 1 g verwendet, während die Messung des o-Isomeren mit 0,1—0,5 g Einwaage ausgeführt wurde. Aus dem verbliebenen 48 g wurden die beiden Isomeren isoliert.

Herstellung von ortho- und para-Oxypropiophenon [2]

Das Gemisch von 200 g Nitrobenzol, 150 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 100 g Phenylpropionat wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann weiter verarbeitet, wie bei Oxyacetophenon angegeben.

Die Untersuchung wurde im bereits beschriebenen Apparat [1] ausgeführt. Ungefähr 1 g des Reaktionsgemisches wurde in den Destillierkolben eingewogen und in 5 ml wasserfreiem Isopropanol gelöst. Sodann wurden 20 ml einer Lösung von Aluminiumisopropylat-Chloraluminiumisopropylat in Isopropylalkohol zugegeben [1] und der Kolben auf den Apparat gesetzt. In die Vorlage wurde 20 ml einer 1%igen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, 10 Tropfen Bromphenolblauindikatorlösung und 10 ml 0,1n Natriumhydroxydlösung gegeben, das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann mit 20 ml 25%iger Schwefelsäure und ungefähr 30 ml Wasser zersetzt und das Aceton abdestilliert. Die Lösung des Hydroxylaminchlorhydrats wurde mit Wasser auf 200–250 ml verdünnt und in Anwesenheit von Bromphenolblau mit 0,1n Lauge bzw. Säure auf bläulich-grün eingestellt. Der Überschuß an Hydroxylaminchlorhydrat wurde in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1n Natronlauge lösung bestimmt. Nach Ausführung eines Blindversuches ergab die Differenz der beiden Titrationen die mit dem Aceton äquivalente Menge der Hydroxylaminchlorhydratlösung.

1 ml 0,1n NaOH = 12,01 mg Acetophenon; 13,6 mg o-Oxyacetophenon; 15,0 mg p-Oxypropiophenon

Bestimmung des ortho-Oxyacetophenons und ortho-Oxypropiophenons im Reaktionsgemisch

Die Herstellung von Chloraluminiumisopropylat wurde bereits in einer früheren Mitteilung [5] angegeben. In einen 100 ml Tropftrichter wurden am Anfang der Reaktion 0,5 g, dann infolge des vermehrten ortho-Isomeren 0,3 bzw. 0,1 g des Reaktionsgemisches eingewogen und durch Zugabe von 5 ml Wasser zersetzt. Sodann wurde mit 20 ml Benzol ausgeschüttelt, der wässrige Anteil abgetrennt, und der benzolische Anteil durch einen Natriumsulfatfilter in einem 100 ml Normalkolben filtriert. Das Ausschütteln wurde noch dreimal mit je 10 ml Benzol wiederholt und der Normalkolben mit abs. Benzol bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml der Stammlösung wurde in einen zweiten 100 ml Normalkolben pipettiert, 5 ml einer benzolischen Lösung von Chloraluminiumisopropylat zugegeben und nach Vermischen mit Benzol bis zur Marke aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung wurde in ein 100 ml Becherglas von 43 mm Durchmesser überführt und mit einem Uhrglas bedeckt. Die Stärke der Fluoreszenz wurde mit einem zum Pulfrich Photometer gehörigen Fluorimeter bei 22° C und Filterstellung D-5—L₃ unter Anwendung einer Quecksilberdampfampe HQE₄₀ gemessen.

Fluoreszenzlicht 13,6% = 23,94 µg o-Oxyacetophenon; 18,0% = 20,16 µg o-Oxypropiophenon

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser berichten über ein Verfahren zur Messung des Ketongehaltes bei Ketonsynthesen nach FRIEDEL—CRAFTS und FRIES unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch.

Den Grund des Verfahrens bildet, daß sich das im Reaktionsgemisch gegenwärtige Keton auf Einwirkung des Aluminiumisopropylat-Chloraluminiumisopropylates reduziert und das entstehende äquivalente Aceton ausdestilliert gemessen wird.

Bei Hydroxy-Acetophenon und Hydroxy-Propiophenon reduziert sich nur das Para isomer. Das Orthoisomer fluoresziert auf Einwirkung des Chloraluminiumisopropylates. Die Intensität der Fluoreszenz ist mit der Konzentration proportional und demzufolge zur Bestimmung des Orthoisomers geeignet. Mit Hilfe des Verfahrens kann bei der Umlagerung nach FRIES das Ortho- und Para isomer im Reaktionsgemisch separat gemessen werden.

LITERATUR

1. I. SIMONYI, G. TOKÁR, GY. GÁL: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 367 (1955).
2. F. FODOR, B. MUTH, B. BONA: Ung. Patent No. 142656.
3. A. J. VOGEL: Pract. Org. Chem. 693.
4. A. J. VOGEL: Pract. Org. Chem. 638.
5. GY. GÁL, G. TOKÁR, I. SIMONYI: Magyar Kém. Folyóirat **61**, 268 (1955).

INVESTIGATION OF THE FRIEDEL—CRAFTS AND FRIES KETONE SYNTHESSES

Determination of oxo-compound in the reaction mixture, determination of ortho and para isomers in the presence of one another

I. SIMONYI and G. TOKÁR

(Laboratory of United Drug and Nutrition Factories, Budapest)

Received September 12, 1956

Summary

A method was evolved for the direct determination of ketone content in the reaction mixture, at ketone syntheses according to FRIEDEL—CRAFTS and FRIES.

The method is based upon the reduction of ketone in the reaction mixture by aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate, and, upon measuring, on distillation, the acetone formed in an equivalent amount.

In the case of oxy-acetophenone and oxy-propiophenone, only the para isomers are reduced whereas the ortho isomers show a fluorescence under the action of chloro-aluminium isopropylate. As the intensity of fluorescence proved to be proportional to concentration, the quantity of ortho isomer can be determined by measuring the fluorescence. By the proposed method, the contents of ortho and, respectively, of para isomers in the reaction mixture at the FRIES rearrangement can be determined separately.

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗОВ КЕТОНОВ ПО ФРИДЛЮ-КРАФТСУ И ФРИСУ.

Определение оксо-соединения в реакционной смеси, определение о- и п-изомеров в смеси

И. ШИМОНЬИ и Г. ТОКАР

(Лаборатория объединенного завода фармацевтических препаратов и питательных концентратов, г. Будапешт.)

Поступило 12 сентября 1956 г.

Резюме

Авторы приводят метод для измерения содержания кетонов непосредственно в реакционной смеси, в процессе синтеза кетонов по Фридли-Крафтсу и Фрису.

Метод основывается на том, что присутствующий в реакционной смеси кетон восстанавливается под влиянием изопропилата и хлоризопропилата алюминия, а образующийся в эквивалентном количестве ацетон после перегонки измеряется.

У гидроксиацетофенона и гидроксипропиофенона восстанавливается только изомер пара. Изомер орто под влиянием хлоризопропилата алюминия флуоресцирует. Степень флуоресценции пропорциональна концентрации, и таким образом является подходящей для определения изомера орто. Следовательно, с помощью данного метода можно в отдельности определить количество изомеров орто и пара в процессе перегруппировки Фриса.

István SIMONYI }
Géza TOKÁR }

Budapest, X. Keresztúri út 30—38.

UNTERSUCHUNG VON ALUMINIUMALKOHOLATEN, I.

ALIPHATISCHE HALOGENALUMINIUMALKOHOLATE

DARSTELLUNG UND THERMISCHE ZERSETZUNG SALZSAURER KOMPLEXE DER HALOGENALUMINIUMALKOHOLATE*

G. TOKÁR und I. SIMONYI

(Laboratorium der Vereinigten Arznei- und Nahrungsmittelwerke, Budapest)

Eingegangen am 12. September 1956.*

In unserer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über einen Teil unserer, mit Halogenaluminiumalkoholaten ausgeführten Versuche bei der MEERWEIN—PONDORF—VERLEY'schen Reduktion. Wir teilten eine Methode zur Darstellung von Halogenaluminiumalkoholaten mit, und stellten fest, daß Tetrachlorkohlenstoff, der zur Förderung des Reaktionsbeginns der Lösung zugegeben wurde, während der Reaktion partiell reduktiv dehalogeniert wird und daß unter den absoluten Bedingungen auf Einwirkung der Salzsäure Chloraluminiumisopropylat entsteht. Durch Zugabe einer entsprechenden Menge Tetrachlorkohlenstoffes konnten wir als Reaktionsprodukt reines Chloraluminiumisopropylat erhalten. Wendeten wir statt des Tetrachlorkohlenstoffes Bromoform oder Jodoform an, so entstand das entsprechende Brom-, bzw. Jodisopropylat.

Durch eingehenderes Studium der Methode fanden wir, daß sie zur Darstellung von Halogenaluminiumalkoholaten nicht in jedem Falle geeignet sei. Der bei der Alkoholatbildung zugegebene Tetrachlorkohlenstoff verursacht in gewissen Fällen eine so heftige Reaktion, die nicht mehr regulierbar ist (z. B. bei der Darstellung des Chloraluminiumisopropylates). Infolge der geringen Löslichkeit der Salzsäure in gewissen Alkoholen besonders bei höheren Temperaturen entsteht nur zum Teil Halogenaluminiumalkoholat. Die entstandene Salzsäure entweicht in solchen Fällen aus dem Reaktionsgemisch, (z. B. bei der Darstellung von Aluminiumbenzylat).

Auf der Suche nach einer allgemein anwendbaren Methoden fanden wir, daß Chloraluminiumalkoholate einfach hergestellt werden können, wenn man mittels einer der bereits bekannten Methoden das entsprechende Aluminiumalkoholat herstellt, sodann die berechnete Menge trockenen Salzsäuregases in das Reaktionsgemisch einleitet. Hierdurch wird eine Alkoxygruppe des Aluminiumalkoholates durch ein Chloratom ersetzt (I). Die verschiedenen Chloraluminiumalkoholate können auf diese Weise dargestellt werden.



I

R = Alkyl, Aryl

* Vorgelegt von L. VARGHA am 18. Oktober 1957.

Weiters fanden wir, daß durch Einleiten von 2 Mol Salzsäure nicht das Dichloraluminiumalkoholat, sondern ein Komplex von der Zusammensetzung $\text{AlCl}(\text{OR})_2 \cdot \text{HCl}$ (II) entsteht. Der Komplex konnte in den meisten Fällen in kristalliner Form dargestellt werden.

Durch Anwendung eines großen Überschusses von Salzsäure erhielten wir ebenfalls den mit zwei Mol Salzsäure entstehenden Komplex. In den meisten Fällen nimmt das Reaktionsgemisch weitere Salzsäure gar nicht auf; der Überschuß entweicht in Form von Blasen aus dem System. Die Komplexe können trocken unverändert aufbewahrt werden.

In kristalliner Form stellten wir die salzsauren Komplexes des Chloraluminiummethylenates, -äthylates, -isopropylates und des tertiären Isobutylates her. Der salzsaure Komplex des normalen Chloraluminiumisopropylates ist in Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Wir konnten in daher in kristalliner Form nicht erhalten.

Die Untersuchung der Komplexe zeigte, daß sie sich in der Wärme zersetzen. Zunächst untersuchten wir die salzsauren Komplexe des Chloraluminiumisopropylates.

Bei der trockenen Destillation der Substanz destillierte bereits um 80°C unter Salzsäureentwicklung eine Flüssigkeit über. Die Untersuchung dieses Destillates zeigte, daß es hauptsächlich aus Isopropylchlorid und Isopropylalkohol bestand. In geringerer Menge enthielt es auch Diisopropyläther. Bei der trockenen Destillation des Chloraluminiumisopropylates erfolgte die Zersetzung bei 140°C . Nach Steigerung der Temperatur auf 200°C enthielt das Destillat ebenfalls Isopropylchlorid und Diisopropyläther, jedoch in wesentlich geringerer Menge als im Falle des salzsauren Komplexes. Der Hauptanteil des Destillates war Isopropylalkohol.

GÁL und KRASZNAI fanden bei ihren Untersuchungen, daß bei der Zersetzung des Chloraluminiumisopropylates auch Olefinbildung stattfindet. Es ist anzunehmen, daß die sekundäre Umwandlung des primär gebildeten Äthers zur Bildung des Isopropylalkohols und des Propens führt.

Wir untersuchten die salzsauren Chloraluminiumalkoholatkomplexe des Äthyl-, Normal- und Isopropyl- sowie des tertiären Butylalkohols. Wir fanden, daß die Zersetzung in allen Fällen bereits bei 60 – 80° einsetzte und als Zersetzungsprodukte Alkylhalogenide, wenig Dialkyläther und Alkohol entstanden.

Die Untersuchung der Komplexe wird weiter fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Herstellung von Chloraluminiumalkoholaten

Ein Mol Aluminiumalkoholat wurde mit 800 ml Alkohol vermischt (es wurde in jedem Fall dem Aluminiumalkoholat entsprechende Alkohol verwendet) und unter ständigem Rühren 1 Mol Salzsäuregas eingeleitet. Sodann wurde bei Zimmertemperatur 1/2 Stunde gerührt, die ausgeschiedenen Kristalle des Halogenaluminiumalkoholates filtriert, auf dem Filter mit

wasserfreiem Alkohol gewaschen und im Exsikkator über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet. Es wurden die folgenden Verbindungen hergestellt :

Chloraluminiummethylat: $\text{Cl Al (OCH}_3)_2$ (124,49) Ausbeute 62%. (Zwei Drittel des Lösungsmittels wurden abdestilliert. Nach dem Abkühlen kristallisierte die Substanz.)

Ber. Cl 28,41 ; Al 21,68. Gef. Cl 28,01 ; Al 21,00%.

Chloraluminiumäthylat: $\text{Cl Al (OC}_2\text{H}_5)_2$ (152,53) Ausbeute 65%. (Zwei Drittel des Lösungsmittels wurden abdestilliert. Beim Abkühlen kristallisierte die Substanz.)

Ber. Cl 23,13 ; Al 17,7. Gef. Cl 23,05 ; Al. 17,52%.

Normal-Chloraluminiumpropylat: $\text{Cl Al (OC}_3\text{H}_7)_2$ (180,60). Ausbeute 70—75%.

Ber. Cl 19,63 ; Al 14,93. Gef. Cl 19,5 ; Al 14,38%.

Chloraluminiumisopropylat: $\text{Cl Al (i. OC}_3\text{H}_7)_2$ (180,60). Ausbeute 70—75%.

Ber. Cl 19,63 ; Al 14,53. Gef. Cl 20,01 ; Al 14,70%.

Tertiäres Chloraluminiumbutylat: $\text{Cl Al (tert. OC}_4\text{H}_9)_2$ (208,59) Ausbeute 60%.

Ber. Cl 17,01 ; Al 12,34. Gef. Cl 17,20 ; Al 12,20%.

Die Substanzen sind in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Toluol und Kohlenstofftetrachlorid mittelmäßig löslich.

Darstellung des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumalkoholates

Man verfuhr in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des Chloraluminiumalkoholates, mit dem Unterschied, daß in das Reaktionsgemisch zwei Mole Salzsäuregas eingeleitet wurden.

Es wurden in kristalliner Form die salzsauren Komplexe des Chloraluminiummethylates -äthylates, -isopropylates und des tertiären Butylates dargestellt.

Der salzsaure Komplex des Chloraluminium-normalpropylates ergab eine sirupöse alkoholische Lösung, aus der infolge von Zersetzung auch durch Einengen keine Kristalle zu erhalten waren.

$\text{ClAl(OCH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ (160,95). Ausbeute: 53%. (Nach Abdestillieren zwei drittels des Lösungsmittels kristallisierte die Substanz unter Eiskühlung.)

Ber. Cl 44,1 ; Al 16,78. Gef. Cl. 43,9 ; Al 16,4%.

$\text{Cl Al (OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ (188,98) Ausbeute 70%.

Ber. Cl 37,52 ; Al 14,28. Gef. Cl 37,40 ; Al 14,05%.

$\text{Cl Al (i. OC}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{HCl}$ (217,05) Ausbeute 65—70%.

Ber. Cl 32,68 ; Al 12,43. Gef. Cl 32,45 ; Al 12,27%.

$\text{Cl Al (tert. OC}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{HCl}$ (245,05) Ausbeute : 75%.

Ber. Cl 28,94 ; Al 11,02. Gef. Cl 28,7 ; Al 10,78%.

Die Substanzen sind leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Thermische Zersetzung der salzsauren Komplexe der Chloraluminiumalkoholate

Es wurden 0,5 Mol des salzsauren Komplexes des Halogenaluminiumalkoholates in einen mit Ölbad versehenen Destillierapparat mit Glasschliff eingewogen, die Temperatur in der Substanz und in den übergelenden Dämpfen gemessen und unter langsamer Erwärmung destilliert, wobei die Substanz von Zeit zu Zeit mittels eines in den Kolben montierten säurefesten Stahlrührers mit der Hand umgerührt wurde. Das Destillat wurde in einer mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlter Vorlage aufgefangen. Die Temperatur des Ölbad wurde langsam auf 250° C erhöht. Nach fraktionierter Destillation des erhaltenen Destillates wurden die Fraktionen analysiert.

Der salzsaure Komplex des Chloraluminiumnormalpropylats

Da die Substanz in Alkohol leicht löslich ist, ging man statt der kristallisierten Substanz, von der alkoholischen Lösung aus. Zunächst destillierte der Alkohol, dann sank die Temperatur. Das hiernach übergelende Destillat wurde fraktioniert. Das Gesamtgewicht des Destillates betrug 70 g.

I. Fraktion : 35 g Normalpropylchlorid,

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ Ber. Cl 45,15. Gef. Cl 44,92%. d_{15} : 0,882, K_p : 46° C

II. Fraktion : 6,3 g Dipropyläther, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

K_p : 91° C ; d_{20} : 0,742

III. Fraktion : 22,4 g Propylalkohol

K_p : 97° C ; d_{20} : 0,800.

Der salzsaure Komplex des Chloraluminiumisopropylates

I. Fraktion: 41,4 g Isopropylchlorid; i. C_3H_7Cl Ber. Cl 45,15. Gef. Cl 44,2%.
 d_{15} : 0,852; K_p : 36° C

II. Fraktion: 5,9 g Diisopropyläther, i. $C_6H_{14}O$
 K_p : 69° C; d_{20} : 0,722

III. Fraktion: 20,7 g Isopropylalkohol; i. C_3H_7OH
 d_{20} : 0,790; K_p : 82° C

Der salzsaure Komplex des Chloraluminiumtertiärbutylates

Gesamtgewicht des Destillates 75 g.

I. Fraktion: 45,6 g tertiäres Butylchlorid; tert. C_4H_9Cl
 Ber. Cl 38,31. Gef. Cl 38,10%.
 d_{15} : 0,845; K_p : 50° C

II. Fraktion: 21 g Tertiärbutylalkohol; tert. C_4H_9OH
 d_{20} : 0,779; K_p : 81° C.

Auch die Destillation des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumäthylates wurde ausgeführt, die quantitative Auswertung jedoch infolge der niedrigen Siedepunkte unterlassen.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser fanden, daß durch Einleiten von 1 Mol Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Aluminiumalkoholate Halogenaluminiumalkoholate, beim Einleiten von 2 Mol Salzsäuregas die salzsaure Salze der Halogenaluminiumalkoholate entstehen. Sie konnten die Chloraluminiumalkoholate und deren salzsaure Komplexe in kristalliner Form erhalten.

Die komplexen Verbindungen werden durch Wärme (oberhalb 80° C) zersetzt, wobei Alkylhalogenid, Dialkyläther und Alkohol entstehen.

LITERATUR

I. G. GÁL, G. TOKÁR, I. SIMONYI: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 268 (1956).

INVESTIGATION OF ALUMINIUM ALCOHOLATES, I.

Aliphatic halogen aluminium alcoholates. Preparation and thermal decomposition of their chlorohydrate complexes

G. TOKÁR and I. SIMONYI

(Laboratory of the United Drug and Nutrition Factories, Budapest)

Received September 12, 1956

Summary

It was found that on treating the ethanolic solution of aluminium alcoholates with gaseous hydrochloric acid, chloro-aluminium alcoholates form when one mole hydrochloric acid is applied to one mole of aluminium alcoholates, whereas the chlorohydrate complexes of chloro-aluminium alcoholates are obtained on using two moles of hydrochloric acid. Attempts to isolate chloro-aluminium alcoholates and their chlorohydrate complexes in crystalline form were successful.

Under the action of heat (over 80°C), the complexes decompose, affording alkyl halogenides, dialkyl ethers and alcohol.

ИЗУЧЕНИЕ АЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ, I.

Алифатические галоидалкоголяты алюминия. Получение и термическое разложение их солянокислого комплекса

Г. ТОКАР и И. ШИМОНЬИ

(Лаборатория объединенного завода фармацевтических препаратов и питательных концентратов, г. Будапешт.)

Поступило 12 сентября 1956 г.

Резюме

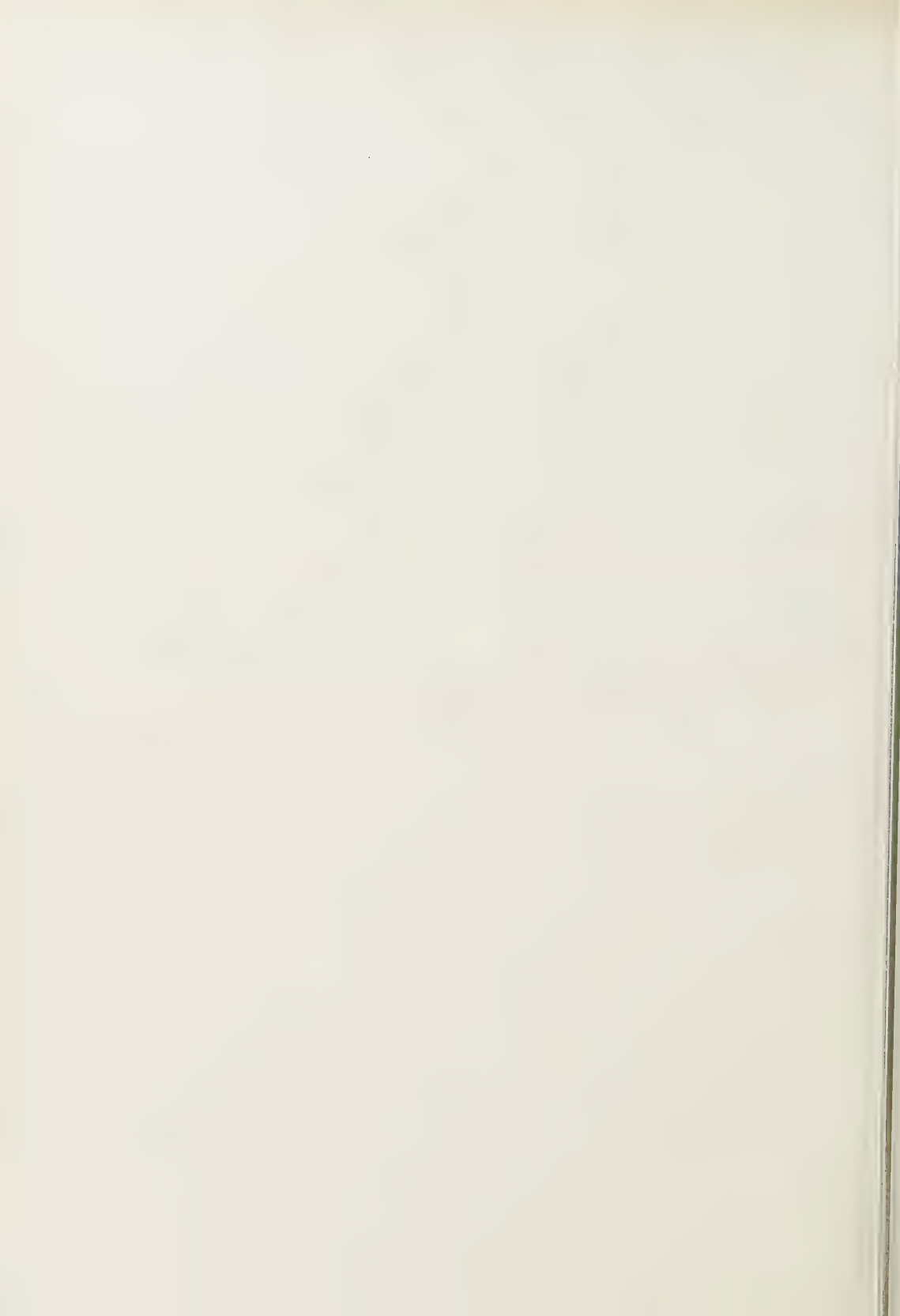
Авторы обнаружили, что в случае введения солянокислого газа в спиртовой раствор алкоголятов алюминия при соединении 1 моля алкоголята алюминия и 1 моля соляной кислоты образуются хлоралкоголяты алюминия, а при соединении 1 моля алкоголята алюминия и 2 молей соляной кислоты образуются хлоралкоголяты алюминия и их солянокислые комплексы. Хлоралкоголяты алюминия и их солянокислые комплексы удалось авторам получить в кристаллическом виде.

Комплексные соединения под влиянием температуры (начиная с 80°C) разлагаются при образовании галоидалкила, диалкилэфира и спирта.

Géza TOKÁR

István SIMONYI

} Budapest, X. Keresztúri út 30—38.



UNTERSUCHUNG VON ALUMINIUMALKOHOLATEN, II.*

REAKTIONEN DES ALUMINIUMPHENOLATES UND -BENZYLATES MIT SALZSÄURE

I. SIMONYI und G. TOKÁR

(Laboratorium der Vereinigten Arznei- und Nahrungsmittelwerke, Budapest)

Eingegangen am 12. September 1956**

In unserer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über unsere, mit aliphatischen Aluminiumalkoholaten ausgeführten Untersuchungen. Wir stellten fest, daß durch Einleiten eines Moles trockenen Salzsäuregases in Aluminiumalkoholate Chloraluminiumalkoholate, während durch zwei oder mehr Mole Salzsäure, Komplexe der Chloraluminiumalkoholate entstanden.

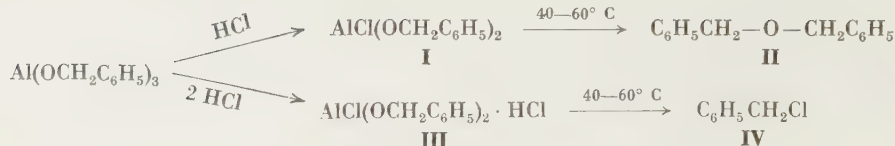
Bei der Arbeit mit aromatischen Oxyverbindungen führten wir Versuche mit Aluminiumphenolat und -benzylat aus. Beim Erwärmen eines Gemisches von Phenol und Aluminiumfolie in Gegenwart von Quecksilberchlorid und Tetrachlorkohlenstoff auf 100° entstand eine orangegelbe Schmelze. Durch Einwirkung der Salzsäure, die infolge der reduktiven Dehalogenierung des Tetrachlorkohlenstoffs entstand, bildete sich beim Lösen des Aluminiums nur wenig Chloraluminiumphenolat, da die Salzsäure aus dem Reaktionsgemisch entwich.

Wurde in das so angefertigte Aluminiumphenolat bei Zimmertemperatur 1 Mol Salzsäure eingeleitet, so entstand Chloraluminiumphenolat. Durch Einwirkung von zwei Mol Salzsäure entstand, ähnlich den aliphatischen Chloraluminiumalkoholaten der salzsaure Komplex des Chloraluminiumphenolates. Wurde der Komplex in einem Destillierapparat auf 290° erhitzt, so bildete sich freie Salzsäure, die zum Teil aus dem Reaktionsgemisch entwich, zum Teil aus dem Chloraluminiumphenolat Phenol in Freiheit setzte, das bei dieser Temperatur überdestillierte.

Wurde aus Benzylalkohol Aluminiumbenzylat hergestellt (in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff entstand auch hier nur in geringer Menge Chloraluminiumbenzylat) und ein Mol Salzsäure eingeleitet, so ergab sich das kristalline Chloraluminiumbenzylat (I). Beim Erwärmen des Chloraluminiumbenzylats mit Benzylalkohol auf 40–60° löste es sich zunächst und ballte sich dann plötzlich zu einer weißen gallertartigen Masse zusammen. Die Untersuchung der Substanz zeigte, daß aus dem Chloraluminiumbenzylat bei 40–60° C Dibenzyläther (II) entstand.

* Teil I: Acta Chim. Hung. 15, 291 (1958).

** Vorgelegt von L. VARGHA am 18. Oktober 1957.



Durch Zugabe von zwei Mol Salzsäure zum Aluminiumbenzylat bildete sich der salzsaure Komplex des Chloraluminiumbenzylates (III). Beim Erwärmen dieses Komplexes auf 40—60° C ballte sich die Substanz, ähnlich dem Chloraluminiumbenzylat zu einer gallertartigen Substanz zusammen. Bei der Untersuchung der Substanz wurde gefunden, daß sie Benzylchlorid (IV) sei.

Wenn beim Einleiten der Salzsäure in das Aluminiumbenzylat nicht gekühlt wurde, erwärmte sich das Reaktionsgemisch und die obigen Reaktionen erfolgten augenblicklich.

Eine Erweiterung unserer Untersuchungen auf andere aromatische Oxyverbindungen ist im Gange.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Chloraluminiumphenolat

5,4 g Aluminiumfolie, 0,2 g Quecksilberchlorid, 100 g Phenol und 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben gebracht, darauf in einem Bad von 100° C bis zur Lösung des Aluminiums erwärmt. Es ergab sich ein orangeroter Sirup, welcher neben Aluminiumphenolat 8—10% Chloraluminiumphenolat enthielt. Es wurde unter ständigem Rühren bei Zimmertemperatur 6,6 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet, dann mit 50 ml Äther gewaschen und schließlich in Vacuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 30 g (60,5%). $\text{AlCl(OC}_6\text{H}_5)_2$ (248,53). Ber.: Cl 14,2, Al 10,8. Gef. Cl 14,0%, Al 10,9%.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Toluol, schwer in Äther und Benzin.

Mit aliphatischem Alkohol in der Kälte vermengt, entstanden aliphatisches Aluminiumalkoholat und Phenol.

Salzsaure Komplex des Chloraluminiumphenolates

Man verfuhr wie beim Chloraluminiumphenolat, mit dem Unterschied, daß ins Reaktionsgemisch 14 g Salzsäuregas eingeleitet wurde. Nach 48stündigem Stehen wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vacuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 31,4 g (55%). $\text{AlCl(OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ (284,98). Ber.: Cl 25,7; Al 9,48. Gef. Cl 25,1; Al 9,1%.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Toluol, wenig in Äther und Benzin. Sie zersetzt sich beim Erwärmen auf 290° C wobei Phenol und Salzsäure entsteht.

Herstellung von Chloraluminiumbenzylat und Umwandlung in Dibenzyläther

13,5 g Aluminiumfolie, 0,5 g Quecksilberchlorid, 2 ml Tetrachlorkohlenstoff und 250 ml Benzylalkohol wurden in einen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben gebracht, bei 100° bis zur völligen Lösung des Aluminiums erwärmt und unter ständigen Rühren bei Zimmertemperatur 17,8 g Salzsäuregas eingeleitet. Das Chloraluminiumbenzylat schied kristallin aus. Es wurde abfiltriert, mit Benzin gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vacuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 116 g (81%) $\text{AlCl(OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (286,562). Ber. Cl 12,3; Al 9,4. Gef. Cl 12,0; Al 9,2%.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, schwer in Benzylalkohol und in Benzin. Wurde das Reaktionsgemisch oder das isolierte Chloraluminiumbenzylat auf 40–60° erwärmt, so entstand in wenigen Minuten eine gallertige Masse. Sie wurde mit 500 ml 20%iger Schwefelsäure bis zur Lösung gerührt, der saure-wässrige Anteil vom benzylalkoholischen getrennt, mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Aus obigem Reaktionsgemisch ergab sich 60 g Dibenzyläther, der auf Grund seines Siedepunktes (295–297°C) und seines spezifischen Gewichtes ($d_{20} : 0,935$) identifiziert wurde.

Außerdem erhielt man 10,1 g Benzylchlorid (Sp. 179° C, $d_{20} : 1,1$). Ber. Cl 28. Gef. Cl 27,8%.

Darstellung des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumbenzylats und dessen Umwandlung in Benzylchlorid

Man verfuhr, wie bei der Darstellung des Chloraluminiumbenzylates, mit dem Unterschied daß 35,5 g trockenes Salzsäuregas in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurden.

Nach achtstündigem Rühren mit 500 ml Benzin wurden die ausgeschiedenen Kristalle filtriert, mit Benzin und wenig Äther gewaschen und im Exsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 81,5 g. $\text{AlCl}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ (313,03). Ber. Cl 25,2; Al 9,6. Gef. Cl 24,8; Al 9,3%.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzylalkohol und Benzol, schwer in Äther und Benzin.

Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches vor dem Verrühren mit Benzin, oder des kristallisierten Chloraluminiumbenzylates auf 40–60° C entstand auch hier innerhalb weniger Minuten eine gallertige Masse.

Die Substanz wurde mit 500 ml 20%iger Schwefelsäure vermischt, die benzylalkoholische Lösung von der sauer-wässrigen getrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Aus obigem Reaktionsgemisch ergab sich 88 g Benzylchlorid (Sp. 179° C, $d_{20} : 1,09$). Ber. Cl 28. Gef. Cl 27,9%. Außerdem erhielt man 15 g Dibenzyläther (Sp. 295–297° C, $d_{20} : 1,0351$).

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser stellten mittels der bereits mitgeteilten Methode Chloraluminiumphenolat und benzylat, sowie deren salzsaure Komplexe her. Sie fanden, daß aus dem Chloraluminiumbenzylat bei 40–60° C mit guter Ausbeute Dibenzyläther, aus dem salzsauren Komplex des Chloraluminiumbenzylates Benzylchlorid entstand.

LITERATUR

I. G. TOKÁR, I. SIMONYI: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 173 (1957).

INVESTIGATION OF ALUMINIUM ALCOHOLATES, II.

Reactions of aluminium phenolate and aluminium benzylate with hydrochloric acid

I. SIMONYI and G. TOKÁR

(Laboratory of the United Drug and Nutrition Factories, Budapest)

Received September 12, 1956

Summary

Chloro-aluminium phenolate and benzylate, further the chlorohydrate complexes of both compounds were prepared by the earlier described method of the authors. It was found that chloro-aluminium benzylate affords at 40–60° C dibenzyl ether in fair yield, and the chlorohydrate complex of chloro-aluminium benzylate, in turn, gives under similar conditions benzyl chloride.

ИЗУЧЕНИЕ АЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ, II.

Реакции фенолата и бензилата алюминия с соляной кислотой

И. ШИМОНИ и Г. ТОКАР

*(Лаборатория объединенного завода фармацевтических препаратов и питательных концентратов
г. Будапешт.)*

Поступило 12 сентября 1956 г.

Резюме

Авторы разработанным ими ранее методом получили хлорфенолат и бензилат алюминия и их солянокислые комплексы. Они обнаружили, что из хлорбензилата алюминия при 40—60° С с хорошим выходом образуется дибензиловый эфир, а из солянокислого комплекса хлорбензилата алюминия — хлористый бензил.

István SIMONYI }
Géza TOKÁR } Budapest, X. Keresztúri út 30—38.

ÜBER DIE THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNG VON SALZLÖSUNGEN MIT DREI KOMPONENTEN*

E. BEREZ

(Institut für physikalische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956.**

Die Untersuchung der Mehrkomponentensalzlösungen ist sowohl vom Gesichtspunkte der Theorie der heterogenen Systeme wie auch von dem der technologischen Praxis äußerst wichtig. Nichtsdestoweniger wurde eine umfassende allgemeine Untersuchung der die genannten Systeme betreffenden theoretischen thermodynamischen Fragen durch die auf diesem Gebiete vollführten zahlreichen Forschungen nicht ermöglicht. Der Grund hierfür liegt einerseits in der Einseitigkeit der praktischen Forschungsarbeiten (es wurde allein die Löslichkeit untersucht, ohne jedoch die übrigen physikalisch-chemischen Konstanten, namentlich die Eigenschaften der Dampfphase mit in Betracht zu ziehen), andererseits aber in der Ermangelung der entsprechenden theoretischen Grundlage in Bezug auf die Mehrkomponentensysteme. In den letzten Jahren wurden von Prof. STORONKIN und seiner Schule in Leningrad für die Gleichgewichtsbedingungen der Mehrkomponentensysteme Differentialgleichungen mit experimentell leicht zugänglichen Variablen wie Druck, Temperatur und Zusammensetzung aufgestellt. Hiedurch, sowie durch die Einführung der Theorie der Phaseneffekte wurden die Grundlagen zur allgemeinen theoretischen Untersuchung der Dreikomponentensalzlösungen geschaffen.

An Hand der von STORONKIN und seiner Schule erreichten theoretischen Ergebnisse nahmen wir die Untersuchung der Systeme Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser und Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser in Angriff, wobei die Untersuchungen in zwei Richtungen vorgenommen wurden. Einerseits wollten wir in den gesättigten Dreiphasen-Dreikomponentensystemen die Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Dampf-, Flüssigkeits- und festen Phasen ermitteln, sodann aus der Zusammensetzung der Dampfphase die Partial- und Gesamtdrucke berechnen und die Abhängigkeit der Partial- und Gesamtdrucke von der Konzentration über der Löslichkeitskurve untersuchen. Andererseits beabsichtigten wir, festzustellen, wie der azeotrope Punkt des Zweistoff-

* Vorliegende Arbeit wurde auf Grund Verfassers Dissertationsarbeit geschrieben, die unter der Leitung von Prof. STORONKIN am Lehrstuhl für Theorie der Lösungen der Universität in Leningrad verfaßt wurde.

** Vorgetragen auf dem II. Ungarischen Chemikerkongreß, (Budapest, November 1955).

systems Salzsäure-Wasser durch Zugabe einer dritten, nichtflüchtigen Komponente verschoben wird. Die Gleichgewichtszusammensetzungen wurden auch im Bereiche der Dreikomponenten-Zweiphasensysteme mit ungesättigten Lösungen ermittelt, wodurch es ermöglicht wurde, die vollständigen Dampfdruckdiagramme der genannten Systeme bei 25° C festzulegen. Auf Grund der erhaltenen Versuchsergebnisse war es auch möglich, Schlußfolgerungen bezüglich der Fragen der isothermen Verdampfung zu ziehen, welche Fragen im Falle der Dreikomponentensalzsysteme, die in der Dampfphase zwei Komponenten enthalten, bis zur Zeit unbehandelt blieben.

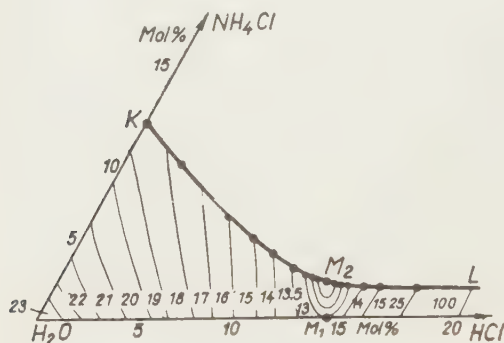


Abb. 1. Die Löslichkeitsisotherme und die Gesamtdampfdruckfläche im Dreikomponentensystem Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser

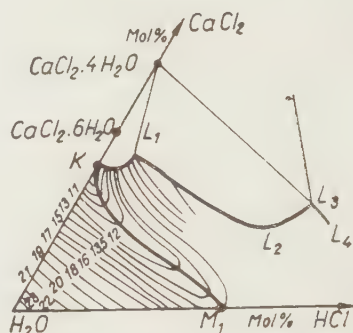


Abb. 2. Löslichkeitsisotherme und Gesamtdampfdruckfläche im Dreikomponentensystem Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser

Die Versuche wurden in einem Thermostat bei einer Temperatur von 25° C vorgenommen. Die gesättigten Lösungen verschiedener Zusammensetzung wurden auf synthetischem Wege erhalten, indem die entsprechend konzentrierten Ausgangsmischungen aus Salzsäure und Wasser durch ein 3--5 Stunden lang anhaltendes kräftiges motorisches Rühren mit Ammoniumchlorid bzw. Calciumchlorid gesättigt wurden. Diese Zeitdauer erwies sich zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den drei Phasen als völlig ausreichend. Im übrigen wurde dies auch in gesonderten Versuchen festgestellt. Das Sättigungsgefäß war mit einem Quecksilberschluß versehen.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der Dampfphase und durch diese die der Partialdrucke und Gesamtdampfdrucke erfolgte nach der durch SUSAREW modifizierte dynamische Methode von REGNAULT [1]. Die zu untersuchende gesättigte Lösung wurde aus dem Sättigungsgefäß in einen entsprechend ausgebildeten Saturator übergepumpt, wo ein Luftstrom durch die Lösung geleitet wurde. Die durchströmende Luft wurde mit Salzsäure- und Wasserdämpfen gesättigt. Die Salzsäuredämpfe wurden in Wasser aufgefangen, während der Wasserdampf in mit Phosphorpentoxid und Calciumchlorid gefüllten U-Röhren gebunden wurde. Aus den Daten der Dampfzusammensetzung sowie der Menge der durchströmten Luft konnten die Partialdrucke und hierdurch auch der Gesamtdampfdruck unter Verwendung der Gasgesetze äußerst genau berechnet werden.

Die Zusammensetzung der festen Phase wurde auf Grund der SCHREINEMAKERSchen Restmethode [2] ermittelt.

Das Wesen dieser Methode besteht darin, daß zwei oder mehreren gesättigten Lösungen verschiedener Zusammensetzung Proben entnommen werden, die auch eine feste Phase enthalten. Von den festen Phasen werden die gesättigten Lösungen abgesaugt, von den Rückständen werden sodann aliquote Teile entnommen, und die Zusammensetzungen der Rückstände bestimmt. Die gefundenen Zusammensetzungen werden sodann in das Dreiecksdiagramm eingezeichnet, und die derart erhaltenen Punkte mit den Punkten entsprechender Zusammensetzung der

Löslichkeitsisothermen verbunden. Die Verlängerungen der erhaltenen Geraden schneiden sich in einem Punkte. Der gemeinschaftliche Schnittpunkt dieser Geraden stellt die Zusammensetzung der festen Phase dar.

Aus den Abbildungen sind die bei der Temperatur von 25° C erhaltenen Versuchsergebnisse ersichtlich. In den Abbildungen sind folgende Abhängigkeiten dargestellt: die Löslichkeitskurven der Dreikomponentensysteme Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser (Kurve KL in Abb. 1) und Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser (Kurve $KL_1L_2L_3L_4$ in Abb. 2), ferner die Gesamtdampfdruckflächen bzw. die diese Fläche bildenden Isothermen-Isobaren in den genannten Systemen (in

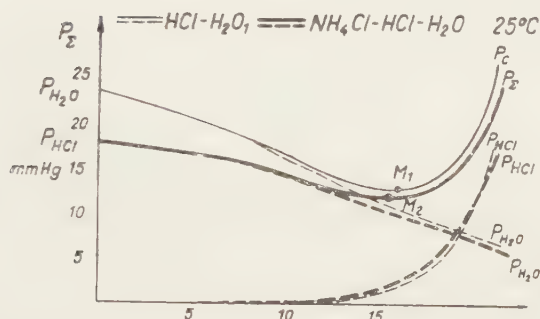


Abb. 3. Partialdrucke des Chlorwasserstoffs und Wasserdampfs sowie der Gesamtdampfdruck im gesättigten Dreikomponentensystem Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser bzw. im Zweikomponentensystem Salzsäure-Wasser in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration

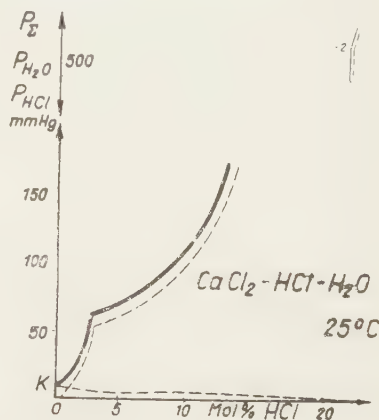


Abb. 4. Partialdrucke des Chlorwasserstoffs und des Wasserdampfs sowie Gesamtdruck des Dreikomponentensystems Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration

Abb. 1 und 2 die durch den Wert des Dampfdruckes bezeichneten, dünn ausgezogenen Kurven), ferner die Änderung des Partialdruckes des Chlorwasserstoffs und Wasserdampfs bzw. die des Gesamtdrucks der gesättigten Lösung in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration in dem Dreikomponentensystem Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser (dick und gestrichelt gezogene Linien P_{HCl} und P_{H_2O} und die dick gezogene Kurve P_s der Abb. 3) sowie in dem System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser (die gestrichelte Linien P_{HCl} [oben] und P_{H_2O} [unten] und die dick gezogene Kurve P_s in Abb. 4). Zum Vergleich wurden auch die Partialdrucke des Chlorwasserstoffs und Wasserdampfs sowie die des Gesamtdrucks des Zweikomponentensystems Salzsäure-Wasser in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration dargestellt (dünn gestrichelte Linien P_{HCl} und P_{H_2O} sowie die dünn gezogene Kurve P_s in Abb. 3). Ebenfalls ersichtlich sind die Dampfzusammensetzungen, die durch die Einmündung der Konjugationslinien des zwischen der Dampf- und Flüssigkeitsphase bestehenden Gleichgewichts nach der das Zweistoffsystem Salzsäure-Wasser darstellenden Seite angezeigt werden. (Ein-

mündungen der dünn ausgezogenen Linien in die horizontale Linie des Salzsäure-Wasser-Systems in Abb. 5 und 6).

In den Abbildungen wird durch M_1 die azeotrope Zusammensetzung des Zweikomponentensystems Salzsäure-Wasser, während durch M_2 jene Zusammensetzung des gesättigten Dreikomponentensystems dargestellt, bei welcher der Dampfdruck des Systems unter den gegebenen Bedingungen ein Minimum aufweist. Durch K wird der Anfangspunkt der Löslichkeitsisothermen angedeutet, der im System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser gleichzeitig den Punkt mit dem niedrigsten Dampfdruck darstellt. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß

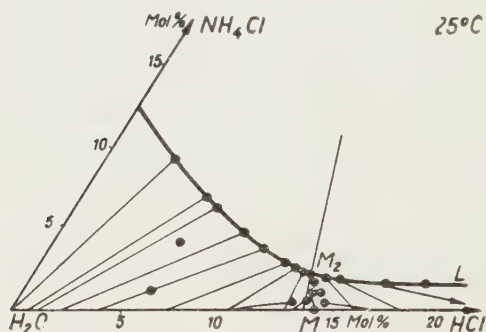


Abb. 5. Lage der die Gleichgewichtszusammensetzungen der Flüssigkeits- und Dampfphasen verbindenden Konnoden im Dreikomponentensystem Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser

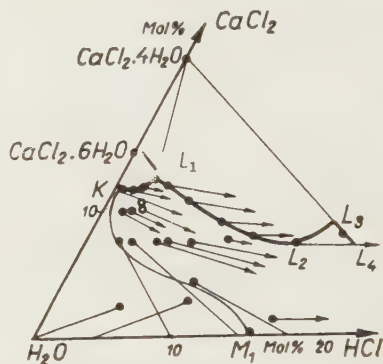


Abb. 6. Lage der die Gleichgewichtszusammensetzungen der Flüssigkeits- und Dampfphasen verbindenden Konnoden im Dreikomponentensystem Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser

in den Abb. 1, 2, 5, 6 sowie in den später folgenden Abb. 7 und 8 nur die linke untere Ecke des gleichseitigen Dreieckdiagramms dargestellt wird, wobei der Eckpunkt der Zusammensetzung des reinen Wassers entspricht. Durch den oberen Eckpunkt des Dreiecks (in der Abb. nicht ersichtlich) wird das reine Ammoniumchlorid bzw. Calciumchlorid, während durch den rechten unteren, in den Abbildungen ebenfalls fortgelassenen Eckpunkt die reine Salzsäure dargestellt.

Es ist ersichtlich, daß in dem Dreistoffsystem Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser das Dampfdruckminimum des Zweistoffsystems Salzsäure-Wasser nicht verschwindet, vielmehr wird es nur in einem gewissen Maße in Richtung nach der Abnahme an Salzsäure zu verschoben, d. h.

$$\left[\frac{x_{\text{HCl}}^{(2)}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)}} \right]_{\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}} < \left[\frac{x_{\text{HCl}}^{(2)}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)}} \right]_{\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

wo x den Molenbruch bedeutet, und der obere Index auf die Phasen, während der untere Index auf die Komponenten hinweist. Bezeichnungen der Phasen: (1) fest, (2) flüssig, (3) dampfförmig.

Man ersieht ebenfalls, daß das Dampfdruckminimum über der gesättigten Lösung bei einem niedrigeren Druck als beim Zweistoffsystem Salzsäure-Wasser derselben Temperatur liegt, d. h.

$$\left[P_{\min} \right]_{\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ \text{ C}} < \left[P_{\min} \right]_{\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ \text{ C}} \quad (2)$$

Durch den Punkt M_2 wird übrigens die Zusammensetzung mit dem niedrigsten Dampfdruck im System angezeigt. Im Gegensatz zu dem System Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser verschwindet das gleiche Dampfdruckminimum im System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser, und die Dampfdruckkurve über der gesättigten Lösung weist lediglich einen aufwärts steigenden Ast auf. Die Stelle mit dem niedrigsten Dampfdruck im System wird durch die dem Punkt K entsprechende Zusammensetzung dargestellt, d. h., daß die diesem Punkt entsprechende Zusammensetzung bereits in das Zweistoffsystem Calciumchlorid-Wasser fällt.

Da unsere Untersuchungen nicht auf die Löslichkeitskurven beschränkt wurden, vielmehr entlang gewisser auserwählten Geraden Messungen auch im Bereiche der gesättigten Lösungen vorgenommen wurden, so konnte die Änderung der Dampfdrucke im ganzen Zusammensetzungsbereich der Systeme aufgenommen werden. Hiedurch wurde es ermöglicht, zu ermitteln, wie sich die Zusammensetzung des azeotropen Punktes M_1 auf Zugabe von Ammoniumchlorid bzw. Calciumchlorid ändert. Man ersieht (vgl. Abb. 1, 5, 7), daß die azeotrope Zusammensetzung durch die Zugabe von Ammoniumchlorid nicht wesentlich beeinflußt wird: der Neigungswinkel der Kurve M_1-M_2 weicht nur wenig von dem Neigungswinkel der Geraden ab, die die azeotrope Zusammensetzung des Zweistoffsystems Salzsäure-Wasser und den dem Ammoniumchlorid entsprechenden Eckpunkt des Konzentrationsdreiecks verbindet.

Eine umso größere Verschiebung weist die azeotrope Zusammensetzung unter der Wirkung des Calciumchlorids auf, was zweifelsohne darauf zurückgeführt werden kann, daß das Calciumchlorid auf die Salzsäure- und Wassermoleküle eine weitaus stärkere Wirkung ausübt. Im übrigen wird diese Wirkung bereits daran erkenntlich, daß das Calciumchlorid im Gegensatz zum Ammoniumchlorid mehr Hydrate im System Calciumchlorid-Wasser zu bilden vermag. Unter der Wirkung des Calciumchlorids biegt die von der azeotropen Zusammensetzung ausgehende, sogenannte Grabenkurve stark ab und mündet in den Punkt K ein, der die Löslichkeit des $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser anzeigt und gleichzeitig die Zusammensetzung mit dem niedrigsten Druck im System darstellt. Ein Punkt vom Charakter M_2 ist somit hier nicht vorhanden.

Es folgt aus der auf Dreikomponenten-Dreiphasen-Systeme bezüglichen Differentialgleichung von STORONKIN [3], daß für die Abhängigkeit des Dampf-

druckes der gesättigten Lösung von der Konzentration etwa der ersten Komponente die folgende grundlegende Gleichung gilt [4] :

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(2)}} \right]_T \cong - \frac{\Delta_2^{(2)}}{\varphi_2^{(21)} v_{23}} \begin{vmatrix} x_1^{(1)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)} - x_2^{(2)} \\ x_1^{(3)} - x_1^{(2)} x_2^{(3)} - x_2^{(2)} \end{vmatrix} \quad (3)$$

wo durch x die Molenbrüche bezeichnet werden,

$$\Delta_2^{(2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \end{vmatrix}^{(2)}$$

wo G = GIBB-ches Potential und $\Delta_2^{(2)}$ im Sinne der Stabilitätsbedingung größer als 0 ist.

$V_{23} = V_3 - V_2$, d. h., V_{23} ist gleich der Differenz der Molvolumina des Dampfes und der Flüssigkeit, die unter den obwaltenden Bedingungen ebenfalls größer als 0 sein muß.

$\varphi_2^{(21)}$ = Phaseneffekt der zweiten Komponente minus Phaseneffekt der dritten Komponente in der Lösung. Auf die Klärung dieser Behauptung werde ich noch zurückkommen, vorderhand soll es hingenommen werden, daß der Wert dieses Ausdruckes für unsere beiden Systeme größer als 0 sein muß.

Es folgt somit aus obigem, daß der Faktor $\frac{\Delta_2^{(2)}}{\varphi_2^{(21)} v_{23}}$ größer als 0 ist, und daß das Vorzeichen von $dp/dx_1^{(2)}$, d. h., ob der Gesamtdampfdrucke über eine gegebene Strecke der Löslichkeitskurve ab- oder zunimmt, ausschließlich von der Konzentrationsdeterminante abhängt.

Diese Gleichung wurde von STORONKIN zur theoretischen Untersuchung solcher Systeme angewendet, bei denen in der festen Phase eine einzige Komponente enthalten ist.

Für Systeme dieser Art — und auch das System Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser gehört hierher — nimmt die obige Relation folgende Form an :

$$\left[\frac{dp}{dx_{\text{HCl}}^{(2)}} \right]_T \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0, \text{ wenn } \begin{matrix} x_{\text{HCl}}^{(3)} > x_{\text{HCl}}^{(2)} \\ x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)} < x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} \end{matrix} \quad (4)$$

Diese grundlegende Gleichung von STORONKIN wandten wir auf solche Systeme an, die in der festen Phase schon zwei oder drei Komponenten enthalten, wobei aber die feste Phase eine konstante Zusammensetzung besitzt. Im System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser sind in der festen Phase zwei Komponenten

enthalten, namentlich Calciumchlorid und Wasser. Für dieses System wurde somit die folgende Gleichung als gültig gefunden :

$$\left[\frac{dp}{dx_{\text{HCl}}^{(2)}} \right]_T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \text{ wenn } \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}}{x_{\text{HCl}}^{(3)}} \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - x_{\text{HCl}}^{(2)}}{x_{\text{HCl}}^{(2)}} \quad (5)$$

Aus den erwähnten Gleichungen geht deutlich hervor, daß der Einfluß einer Änderung in der Zusammensetzung der gesättigten Dreikomponentenlösungen auf den Charakter der Änderung des Gesamtdampfdruckes ausschließlich davon abhängt, wie die einzelnen Komponenten zwischen den entsprechenden Gleichgewichtsphasen verteilt sind, bzw. wenn die feste Phase eine konstante Zusammensetzung besitzt, so hängt diese Wirkung lediglich von der Verteilung der Komponenten zwischen der gesättigten Lösung und deren Dampf ab. Hieraus folgt zugleich, daß der Charakter der Dampfdruckänderung graphisch durch das Verhältnis der Richtungstangenten bestimmt wird, die den Konjugationslinien der Systeme feste Phase — gesättigte Lösung sowie feste Phase — Dampf zukommen.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in vollem Einklang mit den theoretischen Überlegungen. Bei all den Zusammensetzungen, wo $x_{\text{HCl}}^{(2)}/x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} < x_{\text{HCl}}^{(3)}/x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}$, nimmt der Dampfdruck mit der Zunahme der Salzsäurekonzentration ab, bzw. nimmt er umgekehrt zu, wenn $x_{\text{HCl}}^{(2)}/x_{\text{HCl}}^{(2)} < x_{\text{HCl}}^{(3)}/x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}$, bzw. in dem Punkt M_2 , zu welchem das Dampfdruckminimum zugehört, gilt in der Tat

$$\frac{x_{\text{HCl}}^{(2)}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)}} = \frac{x_{\text{HCl}}^{(3)}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}}$$

und somit :

$$\frac{dp}{dx_{\text{HCl}}^{(2)}} = 0.$$

Dasselbe Verhalten wird auch bei den Konjugationslinien gefunden, d. h., die beiden Konjugationslinien fallen miteinander zusammen, wenn $dp/dx_{\text{HCl}} = 0$, das ist aber der Punkt M_2 .

Auch im System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser findet man volle Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Praxis. Über der Löslichkeitskurve weist die Dampfdruckkurve aus dem Grunde eine ständige Steigung mit der Zunahme der Salzsäurekonzentration auf, weil

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}}{x_{\text{HCl}}^{(3)}} > \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)}}{x_{\text{HCl}}^{(2)}}$$

entlang der vollen Länge der Löslichkeitskurve.

Es geht auch aus der gegenseitigen Lage der entsprechenden Konjugationslinien hervor, daß sie entlang der vollen Länge der Löslichkeitskurve denselben Charakter besitzen.

Ich komme nun auf die bisher offen gelassene Frage zurück, und möchte ganz kurz erörtern, welche Bedeutung und welcher praktischer Nutzen den Phaseneffekten zukommt.

Der Phaseneffekt bildet einen von STORONKIN eingeführten neuen Begriff [4, 5]. Er bedeutet nichts anderes als die Änderung des chemischen Potentials einer gegebenen Komponente unter konstantem Druck und bei konstanter Temperatur, die dadurch zustandekommt, daß der betreffenden Phase eine infinitesimale Menge der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Phase zugefügt oder ihr eine infinitesimale Menge entnommen wird. Dies bedeutet zugleich, daß die Zusammensetzung unseres Systems in der Verlängerung bzw. entlang der Konjugationslinien verändert wird. Wird also der zweiten Phase in Gedanken eine infinitesimale Menge der ersten Phase zugegeben, so ändert sich das chemische Potential der i -ten Komponente in der zweiten Phase um den Betrag:

$$\left[\frac{d\mu_i^{(2)}}{dm^{(1)}} \right]_{PT} = y_i^{(1)}, \quad (6)$$

wo

- $\mu_i^{(2)}$ = chemisches Potential in der Lösung,
 $dm^{(1)}$ = infinitesimale Menge der ersten Phase,
 $y_i^{(2)}$ = Phaseneffekt der i -ten Komponente in der Lösung bezeichnet.

Die oberen Indizes beziehen sich ebenfalls auf Phasen, während die unteren auf die Komponenten.

Ein großer Vorteil der Einführung des Begriffes der Phaseneffekte besteht darin, daß die Gleichungen der Isothermen-Isobaren durch sie in folgender einfacher Weise ausgedrückt werden können [5]:

$$\left[\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}} \right]_{PT} = - \frac{y_1^{(2)} - y_3^{(2)}}{y_2^{(2)} - y_3^{(2)}} = - \frac{\varphi_1^{(2)}}{\varphi_2^{(2)}} \quad (7)$$

Es geht aus der Formel hervor, daß die Form der Isothermen-Isobaren durch das gegenseitige Verhältnis der Phaseneffekte bestimmt wird. Die Phaseneffekte können nur Werte annehmen, die die GIBBS—DUHEMSche Gleichung sowie die Stabilitätsbedingungen erfüllen. Es wurde von STORONKIN nachgewiesen, daß es auf Grund der durch die Phaseneffekte ausgedrückten Form der Stabilitätsbedingungen sowie der obigen und der GIBBS—DUHEMSchen Gleichungen bestimmt werden kann, welche Verläufe der Isothermen-Isobaren thermodynamisch möglich bzw. unmöglich sind. Insofern im Falle des Gleichgewichtes zwischen kondensierten Phasen die Löslichkeitsisotherme praktisch als isotherm-isobar betrachtet werden kann, können auch die möglichen Formen der Löslichkeitsisothermen auf Grund der Methode der Phaseneffekte behandelt werden. Da das chemische Potential mit den Aktivitäten bzw. im Falle der flüchtigen Komponenten mit den Partialdrucken in engem Zusammenhange steht, kann das Vorzeichen der Phaseneffekte der flüchtigen Komponenten auf

Grund der Änderung des Partialdruckes in der unmittelbaren Umgebung der Löslichkeitsisotherme in der Verlängerung der die Zusammensetzungen der im Gleichgewicht stehenden festen und flüssigen Phasen verbindenden Konjugationslinie bestimmt werden. Auf diese Weise können somit auf Grund des Studiums der Dampfphase äußerst wichtige Schlußfolgerungen gezogen werden bezüglich der Gleichgewichte, die zwischen den kondensierten Phasen bestehen.

Es wurden von STORONKIN theoretisch die Fälle untersucht, in denen die feste Phase nur eine Komponente enthält. In Weiterentwicklung seiner Untersuchungen ermittelten wir die thermodynamisch möglichen Grundtypen der Löslichkeitsisothermen auch für die Fälle, wo die feste Phase zwei oder drei Komponenten enthält, wobei aber die Zusammensetzung der festen Phase konstant bleibt [6]. Es wurden somit unsere theoretischen Untersuchungen auf die möglichen Kombinationen der Verläufe der Phaseneffekte und dementsprechend die möglichen Formen der Löslichkeitskurve erstreckt.

Da in den Systemen Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser und Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser die Partialdrucke im ganzen Bereich der Lösungen gemessen wurden, so waren wir in der Lage, uns dessen zu vergewissern, daß die Theorie der Phaseneffekte sich restlos behauptete, und wir konnten auf Grund der Messung der Partialdampfdrucke experimentell feststellen, daß in unserem Falle für die beiden Systeme der Ausdruck $\varphi_2^{(21)} = y_2^{(2)} - y_3^{(2)}$ größer als Null ist.

Ich kehre nun auf die Auswertung der experimentellen Daten zurück. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse können nun auch die Fragen der isothermen Verdampfung in den untersuchten Systemen, die in der Dampfphase zwei Komponenten, namentlich Salzsäure und Wasser enthalten, erörtert werden. In Abb. 5 werden all die Konjugationslinien angegeben, welche im System Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser die der Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und Dampfphase entsprechenden Punkte verbinden. Nach SCHREINEMAKERS Untersuchungen [7] gilt für die Linien der isothermen Verdampfung ganz allgemein die folgende Relation :

$$\left[\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}} \right]_T = \frac{x_2^{(3)} - x_2^{(2)}}{x_1^{(3)} - x_1^{(2)}} , \quad (8)$$

und so gilt für unser System, in dem die zweite Komponente, das Ammoniumchlorid, im Dampfe nicht vorkommt, die folgende Relation :

$$\left[\frac{dx_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{(2)}}{dx_{\text{HCl}}^{(2)}} \right]_T = - \frac{x_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{(2)}}{x_{\text{HCl}}^{(3)} - x_{\text{HCl}}^{(2)}} \quad (9)$$

Im Sinne dieser Relation werden die Linien der isothermen Verdampfung im System Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser in Abb. 7 dargestellt.

Die Kurvenschar der isothermen Verdampfung (die mit Pfeilen versehenen gestrichelten Linien) wird durch die Löslichkeitskurve KL gleichsam entzweigeschnitten, und obschon die Bruttozusammensetzung bei der isothermen Verdampfung sich entlang der ursprünglichen Kurve weiter ändert, wird die Zusammensetzung der gesättigten Lösung im Laufe der isothermen Verdampfung entlang der Löslichkeitskurve verändert werden. Die Richtung dieser Änderung und der Endpunkt der isothermen Verdampfung wird durch die Gesetze der Thermodynamik bestimmt. Für Systeme nämlich — wie bereits erwähnt wurde — die in der Dampfphase zwei, in der festen Phase jedoch nur eine Komponente, und zwar diejenige, die in der Dampfphase nicht vorkommt, enthalten, gilt

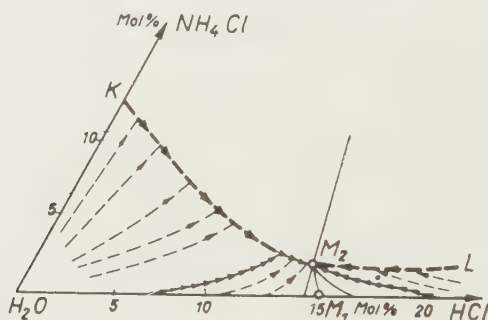


Abb. 7. Verlauf der Linien der isothermen Verdampfung im Dreikomponentensystem Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser

die Gl. (4). Da festgestellt wurde, daß $\varphi_2^{(2)} = y_2^{(2)} - y_3^{(2)}$ entlang der ganzen Kurve größer als Null ist, und die Versuchsergebnisse ergaben, daß

$$\frac{x_{\text{HCl}}^{(2)}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)}} > \frac{x_{\text{HCl}}^{(3)}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}}$$

so versteht es sich von selbst, daß die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei der isothermen Verdampfung in Richtung gegen die Zunahme der Salzsäure verschoben wird ($dx_{\text{HCl}}^{(2)} > 0$). Insofern im Sinne der obigen die Relation $dp/dx_{\text{HCl}} < 0$ gilt, so folgt auch daraus, daß bei der isothermen Verdampfung auch in diesem Falle der Gesamtdampfdruck abnimmt.

Gehen wir vom Kurventeile M_2K aus, so gilt in diesem Fall, daß

$$\left(\frac{x_{\text{HCl}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{(2)} < \left(\frac{x_{\text{HCl}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{(2)},$$

die Zusammensetzung der gesättigten Lösung wird daher bei der isothermen Verdampfung in Richtung der Abnahme der ersten Komponente verschoben ($dx_{\text{HCl}} < 0$). Bleibt die Bedingung $dp/dx_{\text{HCl}} > 0$ bestehen, so muß dp ebenfalls negativ sein, der Dampfdruck nimmt daher auch in diesem Falle ab.

Unterwerfen wir ein Gemisch von der Zusammensetzung M_2 der isothermen Verdampfung, so wird sich weder die Zusammensetzung der gesättigten Lösung, noch der Dampfdruck ändern, da doch in diesem Falle

$$\left(\frac{x_{\text{HCl}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{(2)} = \left(\frac{x_{\text{HCl}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{(3)} \text{ ist.}$$

Eine Lösung von dieser Zusammensetzung kann ohne Änderung des Verhältnisses Salzsäure-Wasser vollständig eingedampft werden.

Wir können somit feststellen, daß in diesen Fällen — und einen Prototyp für diese Fälle bildet eben das System Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser — der Endpunkt der isothermen Verdampfung durch den Punkt M_2 dargestellt wird, d. h., der Punkt, wo in dem Dreistoffsystem der niedrigste Druck herrscht, bzw. wo die Kurve des Gesamtdampfdruckes über der Löslichkeitskurve ein Minimum durchschreitet. Die Linie der isothermen Verdampfung kann längs der vollen Länge der Löslichkeitskurve liegen, und in Abhängigkeit davon, ob von einer Zusammensetzung rechts oder links von der Linie M_1M_2 ausgegangen wurde, kann der Teil M_2L oder KM_2 der Kurve durch die isotherme Verdampfung erreicht werden. Die Linie M_1M_2 ist nichts anderes als die sogenannte Trennungslinie der Destillation.

Man ersieht somit, daß abweichend von den praktisch oft untersuchten und ausanalysierten Fällen, in welchen im Dampf lediglich eine einzige Komponente enthalten ist und für welche es festgestellt wurde, daß der Endpunkt der isothermen Verdampfung durch die eutonische Zusammensetzung dargestellt wird, der Endpunkt der isothermen Verdampfung in unserem Falle nicht durch die eutonische Zusammensetzung, vielmehr durch den nicht vorherzusehenden Punkt der Löslichkeitskurve bestimmt wird, über welchem in der gesättigten Lösung der niedrigste Dampfdruck herrscht. Wo jedoch dieser Punkt liegt, darüber sagt die Löslichkeitskurve selbst nichts aus, im Gegensatz zu den Systemen, die in der Dampfphase nur eine einzige Komponente enthalten, und wo der ganze Verlauf der isothermen Verdampfung durch die Löslichkeitskurve unmittelbar angezeigt wird. Bei Systemen, bei denen in der Dampfphase bereits zwei Komponenten enthalten sind, bedarf es somit einer Kenntnis der Dampfzusammensetzungen sowohl im Bereiche der ungesättigten wie auch in dem der gesättigten Lösungen, um die isotherme Verdampfung in vollem Maße kennen zu lernen.

Viel interessanter gestalten sich die Verhältnisse im System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser, bei welchem sich in der festen Phase nicht eine, sondern bereits zwei Komponenten, und von diesen sogar drei Varianten vorfinden. In der Abb. 6 werden die Konjugationslinien dargestellt, welche die der Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden flüssigen und Dampfphase entsprechenden Punkte verbinden. Es wurden dabei nur die Anfangslinien angegeben, da

die Endpunkte dieser Linien so weit ausliegen, daß sie in der Abbildung nicht dargestellt werden konnten. Auch die Linie M_1K ist ersichtlich, d. h., die die Punkte niedrigsten Druckes der Dampfdruckfläche verbindende Linie, die gleichzeitig auch die Trennungslinie der Destillation darstellt.

In Abb. 8 sind die isothermen Verdampfungslinien im System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser dargestellt. In diesem System in welchem nach unseren früheren Feststellungen $\varphi_2^{(21)}$ gleichfalls größer als Null ist, besitzt die Dampfdruckkurve lediglich einen aufwärts steigenden Ast, d. h. es gilt die Relation :

$$\left(\frac{dp}{dx_{\text{HCl}}^{(2)}} \right) > 0, \text{ da } \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - x_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)}}{x_{\text{HCl}}^{(2)}} < \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - x_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}}{x_{\text{HCl}}^{(3)}} \text{ ist.}$$

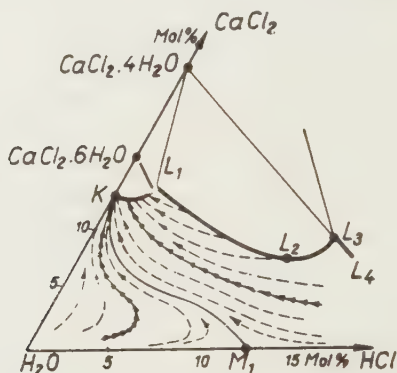


Abb. 8. Verlauf der Linien der isothermen Verdampfung im Dreikomponentensystem Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser

Wird eine gesättigte Lösung beliebiger Zusammensetzung der isothermen Verdampfung unterzogen, so ändert sich die Zusammensetzung der gesättigten Lösung in Richtung einer Abnahme der Salzsäure, und dies hat gleichzeitig auch eine Erniedrigung des Dampfdruckes im Gefolge in all den Fällen, wo die Löslichkeitskurve überhaupt als die Kurve der isothermen Verdampfung gelten kann. Es können nämlich nicht alle Teile der Löslichkeitskurve im System Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser als isotherme Verdampfungslinie gelten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß einzelne Gruppen der Konjugationslinien, die die Gleichgewichtszusammensetzungen der flüssigen und Dampfphasen verbinden, nicht von dem ungesättigten Zweiphasenbereich her, vielmehr durch das heterogene Dreiphasengebiet die Löslichkeitskurve erreichen, wie dies an den Kurvenabschnitten L_1L_2 und L_3L_4 ersichtlich ist. Wird daher von einer ungesättigten Lösung ausgegangen, so ergeben sich drei Möglichkeiten, in Abhängigkeit davon, aus welchem Zusammensetzungsbereich gestartet wurde :

1. Geht man von Zusammensetzungen aus, die links von der Trennungslinie der Destillation liegen, so wird durch die isotherme Verdampfung allein $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten, das aus seiner salzsäurefreien Lösung ausfallen wird.

2. Geht man von dem von der Trennungslinie der Destillation rechts liegenden Bereich $KM_1L_1L_2L_4$ aus, so wird durch die isotherme Verdampfung wiederum allein $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten, das anfänglich aus einer salzsauren Lösung ausfallen wird, wobei der Endpunkt der Destillation wieder durch den Punkt K dargestellt wird.

3. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kann durch isotherme Verdampfung nur erhalten werden, wenn von dem kleinen Bereich $L_2L_3L_4$ der ungesättigten Lösungen ausgegangen wird. In diesem Falle wird die interessante Erscheinung auftreten, daß die ungesättigte Lösung zunächst in Bezug auf $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gesättigt wird, um unter der Wirkung der weiteren Verdampfung wieder ungesättigt zu werden. Bei fortgesetzter Verdampfung scheidet wieder $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus der salzsauren Lösung aus, und der Endpunkt der Destillation wird auch in diesem Fall durch den Punkt K dargestellt.

All diese Beobachtungen bilden nur den Beginn einer eingehenden und vielfältigen Untersuchung der Systeme, die aus drei Komponenten und drei bzw. zwei Phasen bestehen. Im Weiteren werden diese Untersuchungen an mehreren ähnlichen Systemen und unter Berücksichtigung auch anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften fortgesetzt, um auch über die nur noch wenig erforschten lösungsstrukturellen Verhältnisse der Dreikomponentenlösungen weitere Aufschlüsse zu erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden die Löslichkeitsverhältnisse und die Partialdrucke des Chlorwasserstoffs und Wasserdampfs sowie der Gesamtdampfdruck über den gesättigten Lösungen der Dreikomponentensysteme Ammoniumchlorid-Salzsäure-Wasser und Calciumchlorid-Salzsäure-Wasser in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration bei 25° C untersucht.

2. Es wurde bestimmt, wie die azeotrope Zusammensetzung des Zweikomponentensystems Salzsäure-Wasser auf Zusatz von Ammoniumchlorid bzw. Calciumchlorid verschoben wird.

3. Es wurde der Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen der genannten Dreikomponentensysteme und der Zusammensetzung der miteinander in Gleichgewicht stehenden Phasen bestimmt. Die Richtigkeit der bezüglichen thermodynamischen Gleichungen von STORONKIN wurden hierbei experimentell nachgewiesen.

4. Mit Hilfe der gefundenen Dampfdruck- und Löslichkeitsangaben wurde der Verlauf der Linien der isothermen Verdampfung in den genannten zwei Dreikomponentensystemen bestimmt und erörtert.

LITERATUR

1. A. V. STORONKIN, M. P. SUSAREV : Вест. Ленингр. Унив. (Mitteil. Univ. Leningrad) 1952, No 6, S. 119.
2. F. A. H. SCHREINEMAKERS : Z. phys. Chem., **11**, 81 (1893).
3. A. V. STORONKIN : Вест. Ленингр. Унив. (Mitteil. Univ. Leningrad) **2**, 115 (1954).
4. A. V. STORONKIN : ibid. **8**, 169 (1954).
5. A. V. STORONKIN : Ж. физ. хим. (Z. phys. Chem.) **28**, 2021 (1954).
6. E. BEREZ : Kandidatsdissertation, Leningrad (1954).
7. F. A. H. SCHREINEMAKERS : Z. phys. Chem., **36**, 423 (1901).

THERMODYNAMICAL INVESTIGATION OF TERNARY SALT SOLUTIONS

E. BEREZ

(Department of Physical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received October 2, 1956

Summary

1. Partial and total tensions of hydrochloric acid and water, and solubility of the salt in the systems ammonium chloride : hydrochloric acid : water and calcium chloride : hydrochloric acid : water, were investigated at 25° C.

2. The azeotropic composition of the binary system hydrochloric acid : water has been determined as a function of the concentration of the third component, ammonium chloride and calcium chloride, respectively.

3. The correlation between the shape of the tension curve of the mentioned saturated solutions of three components, and the composition of phases in equilibrium, was also established. The thermodynamical equations of STORONKIN in connection with this problem were confirmed by experimental data.

4. On the basis of the observed values of tension and solubility, the shape of the curves of isothermic evaporation are established and discussed.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Э. БЕРЕЦ

(Кафедра физической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

1. Исследованы растворимость и зависимость парциальных давлений паров HCl и H₂O, а также зависимость общего давления пара насыщенных трехкомпонентных растворов от концентрации соляной кислоты в системах NH₄Cl-HCl-H₂O и CaCl₂-HCl-H₂O, при температуре 25° C.

2. Установлен ход смещения азеотропа двойной системы HCl-H₂O при добавлении к нему хлористого аммония и хлористого кальция.

3. Установлена взаимосвязь между ходом кривой давления пара указанных трехкомпонентных насыщенных растворов и составом сосуществующих фаз. Экспериментально доказана правильность термодинамических уравнений Сторонкина, связанных с этим вопросом.

4. С помощью найденных данных для давления пара и для растворимости установлен и истолкован ход линий изотермического испарения в указанных трехкомпонентных системах.

Endre BEREZ Budapest, VIII. Puskin u. 11—13.

LES RÉSULTATS DES RECHERCHES CONCERNANT LA CHIMIE TECHNIQUE DES COMPOSÉS FURANIKES EN HONGRIE

G. FODOR, L. BEREĞI et F. KÁLLAY

*(Institut de Chimie Organique de l'Université, Szeged et Institut de Recherches de l'Industrie Chimique
Organique, Budapest)*

Reçu le 2 octobre 1956*

Dans le développement futur de l'industrie chimique en Hongrie, on ne doit pas laisser hors considération les possibilités que nous offre l'agriculture au point de vue des matières premières. Quoique l'on puisse encore discuter la question économique de l'emploi de ces matières premières en rapport avec celles provenant des autres sources, il est indiscutable que les matières premières provenant de l'agriculture joueront dans l'industrie de l'avenir un rôle toujours plus important, justement à cause de leur renouvellement annuel. Le développement considérable dans les dernières décades de la chimie des composés furaniques dans le monde entier en est la preuve. À la vue de ce développement, certains spécialistes dirigeants de l'industrie américaine prévoient une période du furane, succédant à celle de la chimie du benzène.

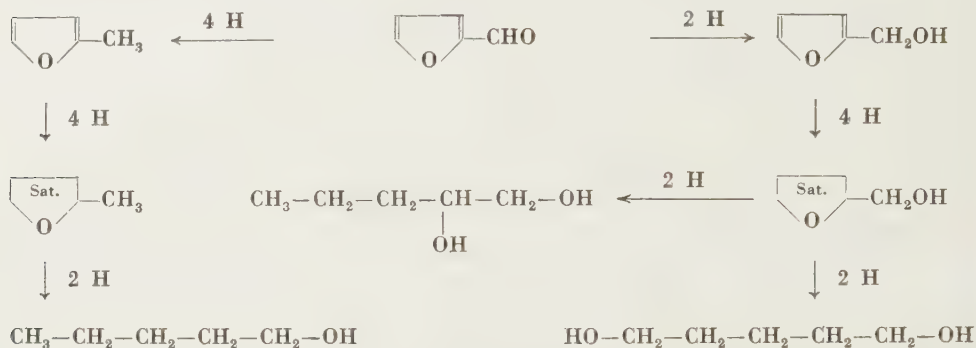
Une discussion détaillée et complète des résultats obtenus en Hongrie dans le terrain de la chimie des composés furaniques dépasserait considérablement les cadres de ce mémoire, et pour cela nous nous bornons à ne faire connaître que les grandes lignes de nos recherches.

Nos recherches sur la chimie des composés furaniques, en cours depuis trois années, ne peuvent pas se fixer comme but de suivre sans autres considérations les lignes directives en cours à l'étranger. En tenant compte des circonstances spéciales de la Hongrie, la création d'une nouvelle branche d'industrie n'est possible et rentable que si les synthèses demandant plusieurs temps se réalisent de pas en pas et si le produit de chaque étape possède aussi un terrain d'application indépendant, autant que possible. Conséquemment on emploiera, p. ex. l'acide furane-carboxylique, un produit intermédiaire employé dans l'industrie pharmaceutique, comme un produit final dans l'industrie alimentaire; l'on utilise les sous produits de la production de l'alcool tétrahydrofurfurylique — l'alcool furfurylique et le méthylfurane — dans des produits servant les buts de l'industrie des résines synthétiques, de l'agriculture et de la communication.

C'est l'hydrogénation qui s'annonçait comme l'un des moyens les plus simples de la transformation du furfural obtenu primièrement des sous-

* Mémoire présenté au II^e Congrès des Chimistes Hongrois (Budapest, le 17 novembre 1955).

produits de l'agriculture. Ce procédé peut mener, d'après les procédés connus dans la littérature, à un grand nombre de produits, selon que l'hydrogénation se fait principalement sur le noyau ou sur la chaîne latérale, ou s'il y a aussi hydrogénolyse.*



Les produits auxquels on peut s'attendre sont, par conséquent, l'alcool furfurylique, le méthylfurane, l'alcool tétrahydrofurfurylique, le tétrahydrométhylfurane, le pentanol-1, le pentanol-2, des pentandiols, etc. Vu que, selon le but fixé par nous, nous voulions obtenir seulement de l'alcool furfurylique, nous avons besoin de conditions de réaction et de catalyseurs qui ne sont pas favorables à la saturation et à l'ouverture du noyau. Les catalyseurs du type de nickel, palladium et platine ne sont donc pas utilisables, par contre, en général, conviennent les catalyseurs à base de cuivre. Selon nos essais c'est le chromite de cuivre qui s'est avéré comme le plus convenable.

L'étude thermodynamique de la réaction nous a déjà permis de reconnaître que l'on ne peut pas empêcher la formation du méthylfurane à côté de l'alcool furfurylique, même dans le cas du catalyseur chromite de cuivre. Les valeurs de la constante d'équilibre des deux réactions menant à l'alcool et au méthylfurane, respectivement, calculées en fonction de la température et représentées dans la figure 1, montrent que dans l'intervalle étudié (25 à 320° C), à l'état d'équilibre l'on peut s'attendre partout à la formation du méthylfurane.

Le diagramme montre aussi qu'au-dessus de 200° C on ne peut plus s'attendre à ce qu'il se forme de l'alcool furfurylique. Par contre les basses températures ne peuvent pas être prises en considération à cause des vitesses de réaction trop petites pour les buts pratiques. Ainsi il faut se contenter d'un compromis, ce qui signifie dans la pratique la formation d'un alcool furfurylique à 15% de méthylfurane. Mais avec le vieillissement du catalyseur il faut aussi lentement élever la température de la couche. Comme cela ne touche sensiblement que l'équilibre de la réaction menant à l'alcool furfurylique, le rapport des produits glisse au profit du méthylfurane.

* Au dedans du noyau nous signalons par «Sat» la saturation par l'hydrogène.

En modifiant le procédé ADKINS original nous avons réussi à préparer un catalyseur, dont la durée de vie surpasse considérablement les valeurs qu'on trouve dans la littérature et avec lequel, à notre insu, nous avons pu travailler pour la première fois à une échelle d'usine. Avec ce catalyseur, la préparation de l'alcool furfurylique peut se faire en exploitation continue, en phase de vapeur, sans surpression d'hydrogène.

Dans la littérature est répandu l'avis que le furfural ressemble beaucoup à l'aldéhyde benzoïque, quant à ses propriétés. Cette constatation est valable pour certaines réactions de la fonction aldéhyde (réaction de CANNIZZARO,

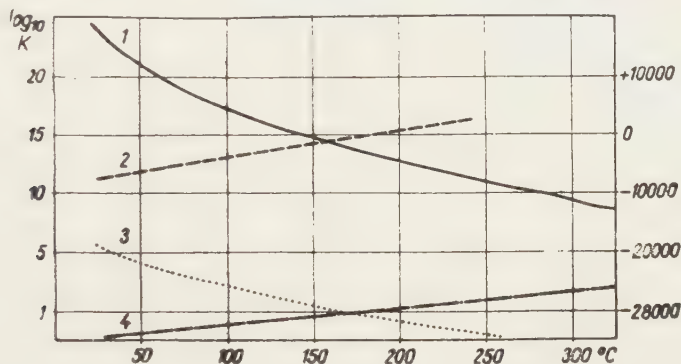
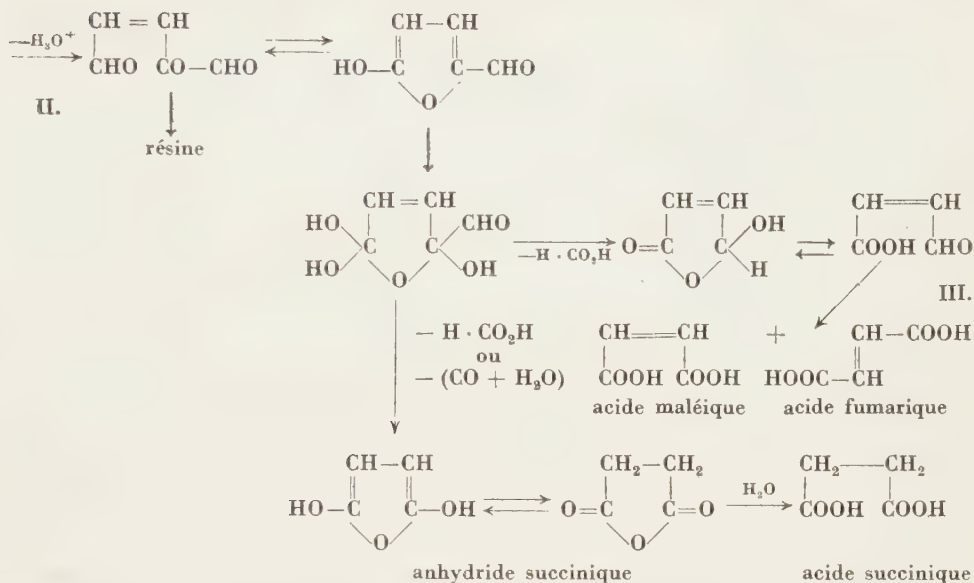


Fig. 1. Les valeurs du changement de l'énergie libre et de log de l'alcool furfurylique et du méthylfurane

1: log K méthylfurane, 2: ΔF_t alcool furfurylique, 3: log K alcool furfurylique, 4: ΔF_t méthylfurane

transformation en furoïne), mais elle peut conduire en erreur si l'on pèse les possibilités de l'oxydation.

Au cours de nos expériences nous avons comparé la réaction de CANNIZZARO de l'aldéhyde benzoïque et du furfural. Nous avons soumis à l'épreuve la constatation de GEIB [1] et de HAMMETT [2], respectivement, d'après laquelle les agents oxydants ne modifient pas la réaction de CANNIZZARO du furfural, ni celle de l'aldéhyde benzoïque. Nos essais faits en présence d'oxyde d'argent réfutent cette constatation. Notamment, dans le cas du furfural, la réaction de CANNIZZARO exécutée avec de l'hydroxyde de sodium se modifie à l'avantage de l'acide furfurane-carboxylique en présence de la quantité d'oxyde d'argent suffisante pour l'oxydation. En plus, nous avons constaté que la réaction CANNIZZARO régulière se déroule sans complication en présence d'oxyde d'argent en quantité catalytique, en atmosphère d'azote, si l'on emploie de l'hydroxyde de calcium au lieu de l'hydroxyde de sodium ; par contre, en absence d'oxyde d'argent, la réaction ne se fait pas avec l'hydroxyde de calcium. Ceci est en accord avec les constatations faites par PEARL [3] au cours de son travail avec les aldéhydes benzoïques substitués, selon lesquelles l'oxyde d'argent, d'une part, modifie la réaction

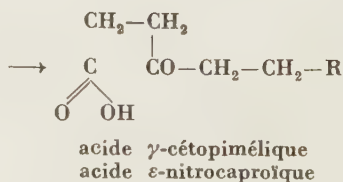
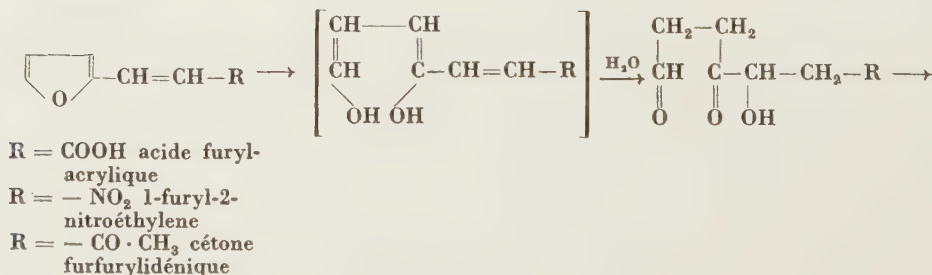
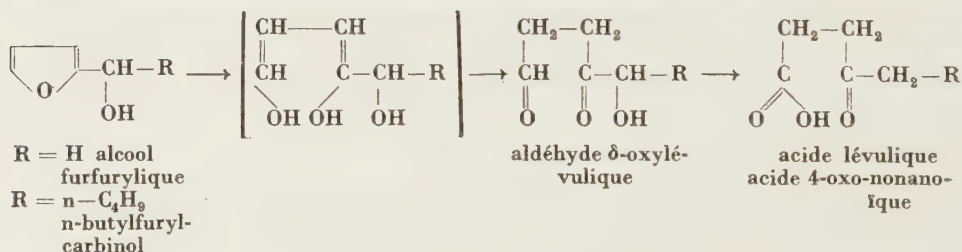


Addition d'hydroperoxyde d'hydrogène au furfural activé par l'addition du proton a lieu; le produit intermédiaire peut être figuré sous la forme annelée ou ouverte (I). Il se forme ensuite par détachement d'un ion hydronium l'intermédiaire II d'une grande énergie de réaction, dont on peut facilement percevoir la tendance de former une résine; une nouvelle addition d'hydroperoxyde d'hydrogène peut entraver la formation de la résine; du produit obtenu il se détache de l'acide formique. Ce dernier processus peut prendre deux directions: en présence d'acide chlorhydrique il se forme seulement de l'acide maléique-demi aldéhyde (III), que nous avons réussi facilement à capter sous la forme de son phénylhydrazone, tandis qu'en présence d'acide sulfurique il se détache aussi de l'acide formique des atomes de carbone 1,4- (ou dans des conditions plus énergiques du monoxyde de carbone et de l'eau). Dans ce cas nous obtenons aussi de l'acide succinique. L'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique a pour l'effet le déplacement du rapport des produits en faveur de la production de l'acide succinique. Il est à noter en connexion avec le procédé décrit ci-dessus que SALTCHINEKINE et ses collaborateurs [5] s'occupent dans un mémoire récent de l'oxydation du furfural par l'eau oxygénée en milieu neutre. Ces auteurs ont séparé parmi les produits de l'oxydation l'acide succinique, mais au lieu de l'acide formique ils ont trouvé de l'acide acétique et au lieu de l'acide maléique-demi aldéhyde de l'acétaldéhyde; ils n'ont pas établi la présence de l'acide maléique ni de l'acide fumarique.

Au point de vue de la fabrication des acides maléique et succinique respectivement, nos recherches mentionnées ne pourraient avoir de l'importance pour la pratique que s'il survenait une baisse du prix de l'eau oxygénée.

Une partie importante de nos recherches est constituée par l'étude de l'ouverture du noyau des dérivés furaniques saturés et non saturés. Il est connu que c'est le terrain le plus important de la chimie du furane au point de vue scientifique et industriel, puisque c'est par l'ouverture du noyau de notre matière première que nous pouvons en obtenir des composés aliphatiques.

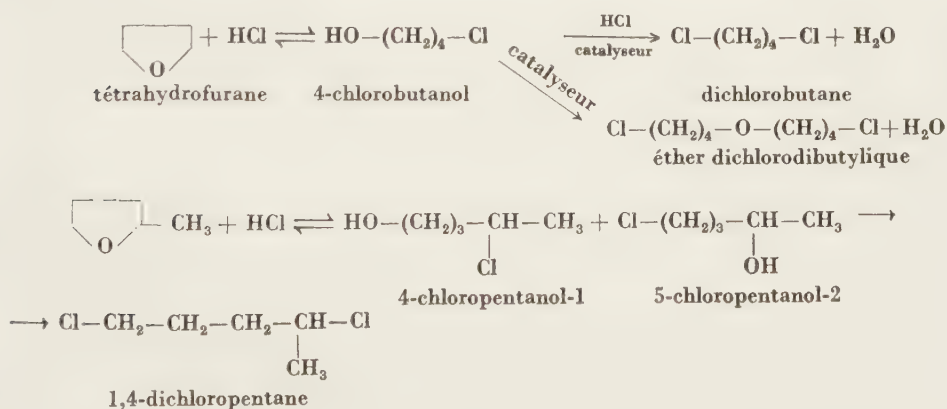
Tandis que la rupture du noyau des composés du squelette tétrahydrofurfurylique mène en général à des produits stables et se trouve réalisée à l'étranger aussi dans la grande industrie, dans le cas du noyau furanique les corps naissants sont tellement capables à réagir que les procédés d'ouverture du noyau mènent généralement à des résines, à côté ou au lieu des corps attendus. Il faut apprécier d'une autre façon les cas où le produit primaire de l'ouverture du noyau est immédiatement stabilisé par une autre opération faite simultanément. Comme exemple nous avons déjà cité les cas de l'ouverture du noyau exécutée en présence d'un moyen oxydant, tel est aussi le procédé lié à l'hydrogénation. Mais on peut aussi éviter la formation de la résine si le composé furanique soumis à l'ouverture du noyau a une structure telle que le dérivé qui en résulte peut *se stabiliser intramoléculairement*. Selon nos observations cela se fait ordinairement si la matière de départ contient, lié à son atome de carbone, un atome de carbone avec une fonction hydroxyle ou un bond double. On en peut citer comme exemple l'alcool furfurylique, l'acide furyl-acrylique, la furylnitroéthylène, etc. De ces réactions nous avons examiné en détail quelques-unes au laboratoire.



Comme nous l'avons signalé déjà précédemment, l'ouverture du noyau des dérivés tétrahydrofuraniques donne des produits stables, la matière de départ étant saturée, quoique la réaction soit en général plus difficilement réalisable que dans le cas des dérivés furaniques non saturés. Nos recherches se sont bornées jusqu'ici à l'ouverture du noyau du tétrahydrofurane et du tétrahydro-méthylfurane en phase liquide en présence d'acide chlorhydrique. Il est connu que cette réaction mène, selon les conditions, à la formation de chloroalcool et, respectivement, de l'hydrocarbure dichloré correspondant. Quoique le dérivé dichloré se forme à travers le chloroalcool, l'obtention de ce dernier à l'état pur est plus difficile. La cause en est que l'ouverture du noyau par l'acide chlorhydrique est une réaction d'équilibre : la chlorhydrine se transforme en composé cyclique avec formation d'acide chlorhydrique.

Selon nos expériences, dans le cas du méthyltétrahydrofurane le rapprochement de la conversion à 50% ne réussit qu'à la température ambiante, tandis que dans le cas du tétrahydrofurane l'équilibre est principalement du côté de la chlorhydrine jusqu'à 80°.

Au cours de nos mesurages quant à la cinétique de la réaction concernant la vitesse de l'établissement de l'équilibre, nous avons rencontré des difficultés notables par le fait que la chlorhydrine réagit aussi dans d'autres directions (p. ex. la formation d'éther), en prenant part à des réactions accessoires non réversibles. Ces propriétés rendent très difficiles les méthodes d'analyse de la chlorhydrine.



À l'aide de catalyseur l'on peut aussi substituer du chlore à la fonction hydroxyle de la molécule : ce produit est stable, n'a pas de tendance à devenir cyclique et on peut le séparer facilement à l'état pur.

Pour préparer les dérivés dichlorés nous avons essayé des catalyseurs du type amine. L'étude de leur mode d'action est en cours et nous en traiterons dans un prochain mémoire.

Enfin nous dirons encore quelques mots sur le composé de fond de la chimie du furane, du furane même. Nous en avons déjà réalisé la préparation à l'échelle industrielle par la voie de la décarboxylation de l'acide furfurane carboxylique, comme catalyseur c'est la quinoléine qui s'est avérée la meilleure. La séparation du furane du dioxyde de carbone se produisant en même temps, se fait le plus facilement par adsorption avec du charbon, comme nous en avons déjà rendu compte à la conférence de Debrecen [6].

D'autre part on a réussi à réaliser la décarboxylation oxydative directe du furfural en phase vapeur, en employant des oxydes des métaux lourds, par exemple du plomb. L'acide furane-carboxylique une fois formé, se décompose spontanément à la température d'environ 300° [7].

Dans ce court résumé nous avons essayé de présenter sommairement nos recherches sur la chimie de la furane et les résultats obtenus dans ce domaine. Nous espérons qu'il nous sera possible sous peu de rendre compte aussi des détails de nos résultats esquissés.

Pour finir nous remercions Prof. ÁRPÁD GERECs, membre correspondant de l'Académie, qui fut en Hongrie l'initiateur des recherches sur la chimie du furane et qui nous (L. B. et F. K.) a toujours aidé à surmonter les difficultés.

L. BEREGI et F. KÁLLAY remercient aussi KÁROLY TETTAMANTI pour la direction de leur travail et surtout pour sa collaboration dans les essais d'ouverture du noyau par l'acide chlorhydrique, ÁKOS TÁTRAALJAI pour la préparation des catalyseurs, SÁNDOR B. NAGY pour les analyses des produits furaniques, et nos collaborateurs : OSZKÁR MEYER, ENDRE ÚJ, SÁNDOR VUITS et Mme KÁLMÁN KOVÁCS pour leur travail zélé et précis.

RÉSUMÉ

Le mémoire traite des expériences concernant l'application du furfural en Hongrie comme matière première à la fabrication des intermédiaires importants pour l'industrie pharmaceutique et plastiques.

On a réussi d'élaborer de quelques méthodes conveniantes de l'oxydation du furfural en acide furane-carboxylique, de la décomposition thermique de cet acide aussi que de la décarboxylation oxydative du furfural en phase vapeur. En plus, on a pu ouvrir le noyau furanique par des réactifs d'oxydation ou bien hydrolysants. L'hydrogénation catalytique du furfural en alcool furfurylique aussi que de la furane en tétrahydrofurane a été réalisé en échelle industrielle dans des réacteurs continus.

BIBLIOGRAPHIE

1. GEIB : Z. Phys. Chem. (A) **169**, 41 (1934).
2. HAMMET : Physical Organic Chemistry (New York) 1940.
3. PEARL : J. Am. Chem. Soc. **68**, 429, 1100 (1946). J. Org. Chem. **12**, 79, 85 (1947).
4. HURD, GARRETT, OSBORNE : J. Am. Chem. Soc. **55**, 1082 (1933).
5. SALTCHINEKINE, LAPKOVA, ARESTENKO : Ж. ПРИКЛ. ХИМ. (Journal de la Chimie appliqué URSS.) **2**, 216 (1955).
6. HALÁSZ, BEREGI : Conférence de Chimie, Debrecen, 1953.
7. FODOR, MÉSZÁROS : Brevet Hongrois.

INDUSTRIAL RESEARCH IN THE FIELD OF FURAN CHEMISTRY IN HUNGARY

G. FODOR, L. BEREGI and F. KÁLLAY

(Institute of Organic Chemistry of the University, Szeged, and Research Institute for the Organic Chemical Industry, Budapest)

Received October 2, 1956

Summary

A survey is given of research activity carried out in Hungary up to 1955, in order to employ furfural as an intermediate for plastics and pharmaceuticals on a large-scale. Some success in pilot-plant experiments is recorded, *inter alia* the continuous decarboxylation of pyromucic acid in vapour-phase, the oxydative decarboxylation of furfural by metal-oxide catalysts in vapour-phase, furthermore the ring cleavage of different furan derivatives, the vapour-phase hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol and of furan into tetrahydrofuran, respectively.

ДОСТИЖЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ФУРАНА В ВЕНГРИИ

Г. ФОДОР, Л. БЕРЕГИ и Ф. КАЛЛАЙ

(Институт органической химии университета, г. Сегед и Исследовательский институт органо-химической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

Авторы приводят обзор проведенной в Венгрии до 1955-го года исследовательской работы, направленной на установление применяемости фурфурола в качестве промежуточного продукта при промышленном получении пластмасс и фармацевтических препаратов. Отмечают некоторые достижения, полученные в опытно-цеховом масштабе, как например: непрерывное декарбоксилирование пиромуциновой кислоты в паровой фазе, окислительное декарбоксилирование фурфурола в паровой фазе с помощью катализаторов из окислов металла, расщепление кольца различных производных фурана, гидрирование фурфурола в фуриловый спирт и фурана в тетрагидрофуран в паровой фазе, и т. п.

Dr. Gábor FODOR, Academician, Budapest XIX. pf. 70.

László BEREGI	}	Budapest VIII. Stáhly u. 13
Ferenc KÁLLAY		

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki felelős : Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett : 1958. I. 23. — Terjedelem : 11 (A/5) ív, 35 ábra, 1 melléklet

Akadémiai Nyomda, Budapest, V., Gerlőczy u. 2. — 44548/58 — Felelős vezető : Bernát György

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. CHROMATOGRAPHIE INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. CHROMATOGRAPHY

- GY. ALMÁSSY: Detection of Uranium(VI) by Salicylic Aldoxime 225
- L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI: Über die Reaktion zwischen den Peroxyverbindungen und Rhodanidionen. Bemerkungen zur Existenz der Solvat-Peroxysäuren (Peroxysäuren vom neuen Typ) 231
- L. J. CSÁNYI: On the Formation of Isopoly Acids. Paper Chromatographic Study of the Aggregation Process of Molybdic Acid 257

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

- A. F. KAPUSTINSKY: Ionic Radii and the Law of Multiple Proportions 217
- G. SCHAY, GY. VARSÁNYI and F. DULLIEN: Investigation of the Raman Spectra of α -Furyl and α -Benzofuryl Ketoximes 273
- E. BEREZ: Über die thermodynamische Untersuchung von Salzlösungen mit drei Komponenten..... 301

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

- K. SZABÓ and GY. MATOLCSY: New Organic Phosphorus Compounds as Insecticides, III. Mixed Glycol Esters 201
- GY. GÁL and I. KRASZNAI: Role of Halogen Aluminium Alcohollates in the *Meerwein-Ponndorf-Verley* Reduction, IV. Reduction of Aldehydes and Unsaturated Ketones by a Mixture of Aluminium Isopropylate and Chloro-Aluminium Isopropylate.... 211
- L. TOLDY, M. KRAUT and L. VARGHA: Investigations of Antihistamines, II. Simple New Synthesis of Ethylenediamine Derivatives 265
- I. SIMONYI und G. TOKÁR: Untersuchung der *Friedel-Crafts* und der *Friess* Ketonsynthesen. Bestimmung von Oxoverbindungen im Reaktionsgemisch. Bestimmung der *o*- und *p*-Isomeren nebeneinander 285
- G. TOKÁR und I. SIMONYI: Untersuchung von Aluminiumalkoholaten, I. Aliphatische Halogenaluminiumalkoholate. Darstellung und thermische Zersetzung salzsaurer Komplexe der Halogenaluminiumalkoholate 291
- I. SIMONYI und G. TOKÁR: Untersuchung von Aluminiumalkoholaten, II. Reaktionen des Aluminiumphenolates und -benzylates mit Salzsäure 297
- G. FODOR, L. BEREGI et F. KÁLLAY: Les résultats des recherches concernant la chimie technique des composés furaniques en Hongrie..... 315

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Дь. Альмашши: Обнаружение урана (VI) с помощью салицилового альдоксима.. 225
- Л. Й. Чаньи и Ф. Шоймоши: О реакции происходящей между перекисными соединениями и тиоциановыми ионами. Примечания к существованию сольватов перекисной кислоты (перекисные кислоты нового типа) 231
- Л. Й. Чаньи: Об образовании изополикислот. Аггрегация ионов молибдата кислотного металла, происходящая под влиянием кислоты 257

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. Ф. Капустинский: Ионные радиусы и закон кратных отношений 217
- Г. Шаи, Дь. Варшани и Ф. Дуллиен: Изучение спектра рамана кетоксимов α -фурила и α -бензофурила 273
- Э. Берец: Термодинамическое исследование трехкомпонентных солевых растворов 301

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- К. Сабо и Дь. Матольчи: Новые фосфорорганические соединения, как инсектициды, III. Смешанные эфиры гликоля 201
- Дь. Гал и И. Краснаи: Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении методом Мервейна-Пондорфа-Верли, IV. Восстановление альдегидов и непредельных кетонов смесью изопропилата и хлоризопропилата алюминия 211
- Л. Тольди, М. Краут и Л. Варга: Исследования в области антигистаминов, II. Новый, простой синтез производных этилендиамина 265
- И. Шимоньи и Г. Токар: Изучение синтезов кетонов по Фридлю-Крафтсу и Фрису. Определение оксо-соединения в реакционной смеси, определение о- и п-изомеров в смеси 285
- Г. Токар и И. Шимоньи: Изучение алкоголятов алюминия, I. Алифатические галоидалкоголяты алюминия. Получение и термическое разложение их солянокислого комплекса 291
- И. Шимоньи и Г. Токар: Изучение алкоголятов алюминия, II. Реакции фенолата и бензилата алюминия с соляной кислотой 297
- Г. Фодор, Л. Береги и Ф. Қаллаи: Достижения исследований в области химии фурана в Венгрии 315

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF BITUMINA AND ASPHALTS

E. HAIDEGGER and V. HESP

(*Department of Chemical Engineering, Technical University, Budapest*)

Received October 2, 1956*

Survey of literature

The investigation of the composition of bitumina and asphalts is a very difficult problem, since these materials consist of various kinds of compounds, with different molecular weights, although their molecules are all built up of C, H, O, S, and N. Up till now the research work on these colloid systems was only directed towards the separation of certain groups of components, and to the characterisation of the substances by means of quantitative and qualitative data of these groups, as well as to predict the technological properties of the materials in question.

It is highly characteristic that no uniform nomenclature, let alone uniform test methods, have been developed in this research field of extreme complexity.

The methods described in literature employ solvent treatment [1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13], adsorption [3, 4, 5] analytical distillation, thermal diffusion, and crystallization [14]. Recently, complex formation and new "ring analytical" methods are also used [14, 15].

Among the research workers, it was O'DONNELL [14], who went most thoroughly into the separation of asphaltic compounds so far. The asphaltenes were precipitated with isopentane; the isopentane-solubles, the so-called maltenes, were resolved by molecular distillation. Sulphur and nitrogen compounds were removed from the individual fractions in the form of mercuric chloride complexes, whereupon saturates, aromatics, and resins were separated by chromatography on silica gel. The saturated fraction was resolved by freezing and urea complexing into naphthenic oils, as well as soft and hard paraffins. The naphthenic oil was separated into fractions by thermal diffusion, while mono- and dicyclic compounds were obtained from the aromatic fraction by chromatography on alumina. High boiling paraffins were separated from the asphaltenes by adsorption on silica gel and subsequent elution with isopentane.

* Presented at the 2nd Congress of Hungarian Chemists (Budapest, November 1955).

Characteristic groups were separated by GRADER [15], who also attempted to draw some conclusions as to the composition of the groups of components by means of ring analysis.

The bitumens were chromatographed in a carbon tetrachloride solution. The substance which can be removed from the alumina surface by carbon tetrachloride is called the *oily constituent*, the benzene-soluble material the *oily resin*, and the chloroform-soluble part the *asphaltic resin*. The compounds which cannot be desorbed by the solvents listed above, form the *hard asphalt*.

While conclusions may be drawn as to the composition of the oily constituents, the oily resin, and the asphaltic resin from the ring analysis data based on the determinations of refractive index, density, and molecular weight, this method cannot be applied to hard asphalts, first of all therefore because the molecular weight of hard asphalts cannot be determined with precision, due to their complex colloidal structure and the inhomogeneity of its molecules.

According to the experiments of OLIENSIS [16], the results of the molecular weight determinations are strongly influenced by the colloidal properties of the asphaltene micelles and that of the oily constituents acting as the solvent, *i. e.* by the lyophobic or lyophilic nature of the system consisting of asphaltic compounds. Depending on these properties, inaccurate results are generally obtained.

The molecular weights of the asphaltenes separated from bitumina obtained by thermal cracking are higher than those of the hard asphalts from bitumina produced by distillation or by air-blowing. However, molecular weight determinations gave lower results. According to OLIENSIS, this can be explained by the fact that the lyophilic colloids are converted into insoluble lyophobic colloids at high cracking temperatures. Owing to their lyophobic character, the resin quantities adsorbed on their surface are smaller than the quantities adsorbed by the lyophilic colloids of the hard asphalts of bitumina obtained by distillation or air-blowing. During molecular weight determination, therefore, greater resin quantities are present in the solution, the boiling point increase and the freezing point decrease are higher, respectively, and according to this, the value of molecular weight found is smaller than the actual value.

Summing up the disclosed results, it may be stated that up till now no such uniform working method has been developed by the research workers as would characterize all the groups of components of bitumina and asphalts. Both the "oily constituents" and the "oily resins" may be studied, employing conventional ring analysis methods, but only very spare knowledge is available as regards the large molecules of asphaltic resins and hard asphalt compounds.

In the present paper, results of the application of the VAN KREVELEN method to hard asphalts prepared from large molecular weight mineral oil residue and tar pitches are disclosed.

The method developed by VAN KREVELEN [17] for coals considerably differs from the working procedures so far described. With the knowledge of density and chemical composition, conclusions can be drawn as regards chemical structure of coal, without having to resort to molecular weight determination.

The application of the VAN KREVELEN method to asphalts is justified by the similar features of structural elements of coals and asphaltic compounds. Both materials are amorphous, formed by heterogeneous macromolecules consisting of identical elements. It is, however, true that their hydrogen content considerably differs and still higher is the difference in oxygen content in quite a number of cases, but this fact does not impair the applicability of the method. However, when the method is applied to asphalts, it is of obvious advantage that densities can be determined with greater accuracy than in the case of ash-free coals, since even after the most thorough separation small quantities of ash-forming constituents remain in the coal, thereby vitiating results of density measurement.

Description of the van Krevelen method

VAN KREVELEN's calculations were based on the following correlation:

$$V = \frac{M}{d}, \text{ where } V = \text{molecular volume,}$$

$$M = \text{molecular weight,}$$

$$d = \text{density at } 20^\circ \text{ C.}$$

According to TRAUBE [18], the molecular volume is equal to the sum of the volumes of the atoms of which the molecule consists. The so-called "free volume" belonging to the end radicals, as well as various structural elements, *e. g.* unsaturated and ring linkages must also be taken into consideration. The molecular volume calculated from the volume of the atoms is decreased by the latter and is increased by the "free volume". Thus, the molecular volume may be calculated from the following formula:

$$V = \sum n_i \cdot V_i - \sum K + \varnothing \quad (1)$$

where n_i = number of atoms in group "i",

V_i = volume of atoms in group "i",

K = molecular volume determined by structural elements — contraction,

\varnothing = molecular "free volume".

Molecular volumes of various atoms and constants for some structural elements are given in Table I.

The molecular weight of the macromolecular substances in question cannot be determined, but the molecular weight reduced to one carbon atom, M_c , may be calculated on the basis of chemical composition from the simplified formula:

$$M_c = \frac{100}{C} \quad (2)$$

where C represents the atomic percentage.

Table I

Atomic volumes and structural constants [19]

A t o m s	Atomic volumes according to TRAUBE, cu. cm.
C	9,9
H	3,1
O (in —OH— bond)	2,3
O (in —O— bond)	3,5
O (in —C=O)	5,5
O (in —COOH bond)	3,0
N (in —NH ₂ bond)	1,5
N (in —NH bond)	—
N (in =N bond)	—
S (in —SH bond)	15,5
S (in —S bond).....	—
S (in —C=S bond)	15,5
S (in —S=O bond)	11,5
Structural constants :	
Double bond	— 1,7
Triple bond	— 3,4
Benzene ring	— 8,1

According to VAN KREVELEN, the following correlation holds good for the molecular volume :

$$V = \frac{M_c}{d} = \frac{100}{d} \cdot \frac{1}{C} = 9,9 + 3,1 \frac{H}{C} + 3,75 \frac{O}{C} + 1,5 \frac{N}{C} + 15,0 \frac{S}{C} - \frac{K}{C} \quad (3)$$

In the above formula H, C, O, N, and S represent atomic percentages. According to TRAUBE, there is a correlation between the value K of the equation, i. e. the volume contraction, and the structural factors given by the undernoted equation :

$$K = 1 \cdot 7 \cdot \overline{\text{F}} + 3 \cdot 4 \cdot \overline{\text{E}} + V_R \cdot R \quad (4)$$

where $\overline{\text{F}}$ = number of double bonds

$\overline{\text{E}}$ = number of triple bonds

V_R = ring volume

R = number of rings.

Both the double and triple bonds in the structure of coal and asphalt molecules may be neglected, hence equation [4] will become :

$$K = V_R \cdot R \quad (5)$$

The ring volume, the value of which amounts to 8,1 according to TRAUBE, is 3,0 for cyclohexane rings, 5,0 for benzene rings, 9,0 for graphite, i. e. the volume contraction caused by the ring is a function of the ring structure. The ring volume may be calculated approximately from the equation

$$V_R = 9,1 - 3,65 \cdot \left(\frac{H}{C} \right) \quad (6)$$

Multiplying by C both sides of equation (3), then rearranging the equation and substituting the above-mentioned correlations for K and V_R , respectively, the ring content per moles, R , will be :

$$R = \frac{9,9 C + 3,1 H + 3,75 O + 1,5 N + 15 \cdot S - \frac{100}{d}}{9,1 = 3,65 \cdot \frac{H}{C}} \quad (7)$$

The ring number per one carbon atom, $\frac{R}{C}$, may be calculated from the above detailed correlations.

With macromolecules not containing any rings, $\frac{R}{C} = 0$ whereas with totally condensed systems, *e. g.* with graphite, $\frac{R}{C} = 0,5$.

$$\text{Number of rings} = 1 + 6 \cdot \frac{2}{6} = 1 + 2 = 3$$

$$\text{Number of carbon atoms} = 6$$

$$\frac{R}{C} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{R}{C} = \frac{1}{6}$$

$$\frac{R}{C} = \frac{1}{5}$$

It is evident from the examples given, that the number of ring carbon atoms at the branching points is equal to $2R - 2$. In the case of macromolecules, $2R - 2 = 2R$ thus the percentage of carbon atoms at branching points is given by the formula $2 \frac{R}{C} = 100$. The value of $2 \frac{R}{C}$ was called ring-condensation index by VAN KREVELEN. In ring-free systems this value is equal to 0, and with the totally condensed graphite it amounts to 1.

Carbon atoms in aromatic systems can be saturated by $1/2$ hydrogen molecule. The number of hydrogen molecules required for the saturation is identical with the number of aromatic double bonds. Designing the latter by F_a , the following equation holds good for aromatic rings :

$$2 \frac{F_a}{C} = 1 \quad (8)$$

For compounds containing no aromatic rings, $2 \frac{F_a}{C} = 0$. $2 \frac{F_a}{C}$ determined the fraction of aromatic carbon atoms, f_a , the so-called aromatic index.

Carbon atoms engaged in various bonds may be classified in the following groups :

1. CH_2 , CHOH , $\text{C}(\text{OH})_2$	Symbol of group	$(\text{CH})_2$
2. CH , $\text{C}(\text{OH})$	" " "	(CH)
3. Aromatic (CH) , $\text{C}(\text{OH})$	" " "	$(\text{CH})_a$
4. Aromatic C in condensed rings	" " "	$(\text{C})_a$

Symbols of carbon atoms in various bonds :

$$\frac{(\text{CH})_2}{C} \cdot 100 = C_1$$

$$\frac{(\text{CH})}{C} \cdot 100 = C_2$$

$$\frac{(\text{CH})_a}{C} \cdot 100 = C_3$$

$$\frac{(\text{C})_a}{C} \cdot 100 = C_4$$

In the above formulas, C_1 represents the percentage of carbon atoms in the CH_2 group of paraffinic compounds and of naphthenic rings, C_2 that of carbon atoms at the branching points in CH groups of naphthenic rings, C_3 the percentage of carbon atoms of non-condensed aromatic rings, and C_4 the percentage of carbon atoms of condensed aromatic rings at the branching points of rings.

For macromolecular substances, the undernoted correlations are valid:

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 1 \text{ (carbon balance)} \quad (9a)$$

$$2C_1 + C_2 + C_3 = \frac{H}{C} \text{ (hydrogen balance)} \quad (9b)$$

$$C_2 + C_4 = 2\frac{R}{C} \text{ (ring balance)} \quad (9c)$$

$$C_3 + C_4 = 2\frac{F_a}{C} = f_a \text{ (aromatic balance)} \quad (9d)$$

From the above equation, the value of f_a will be

$$f_a = 2\frac{F_a}{C} = \left(1 - \frac{H}{C}\right) + \left(1 - 2\frac{R}{C}\right) \quad (10)$$

On the basis of tests on macromolecular compounds, C_1 may be calculated from the following empirical formula by VAN KREVELEN:

$$C_1 = 0,5 \cdot \left(\frac{H}{C}\right)^{\frac{3}{2}} - 0,29 \cdot \left(\frac{H}{C}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ if } \left(\frac{H}{C}\right) > 0,6$$

$$C_1 = 0 \text{ if } \left(\frac{H}{C}\right) < 0,6$$

$$C_2 = 1 - f_a - C_1$$

$$C_3 = 1 - 2\frac{R}{C} - C_1$$

$$C_4 = 1 - \frac{H}{C} + C_1$$

Since f_a and $2\frac{R}{C}$ have been calculated by means of equations (10) and (7), the percentage distribution of carbon atoms in various bonds can be obtained from the above formula.

Experimental

Calculations have been carried out on the basis of the above disclosed theoretical relationships to determine the structure of high molecular weight substances, *i. e.* of resins and asphalts, obtained from mineral oil residues and from mineral oils by means of solvent refining and chromatography, respectively.

In the course of our investigations, special attention was given to the mineral oil from Nagylengyel, and its constituents, since the knowledge of the asphalt composition is of outstanding importance in the processing of this high asphalt containing mineral oil.

The results are shown in Tables II and III and in Figure 1.

The compositions of the substances investigated are given in Table II. The compiled data in the individual columns cover the following materials:

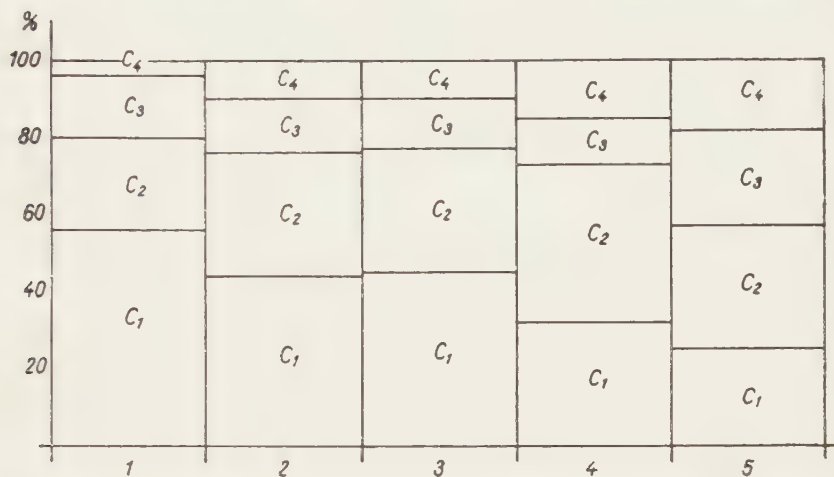


Fig. 1. Distribution of carbon atoms in constituents of Nagylengyel mineral oil: 1: atmospheric residuum; 2: vacuum residuum; 3: residuum, blown; 4: soft asphalt; 5: hard asphalt; C₁ — paraffinic + non-condensed naphthenic; C₂ — condensed naphthenic; C₃ — aromatic; C₄ — condensed aromatic

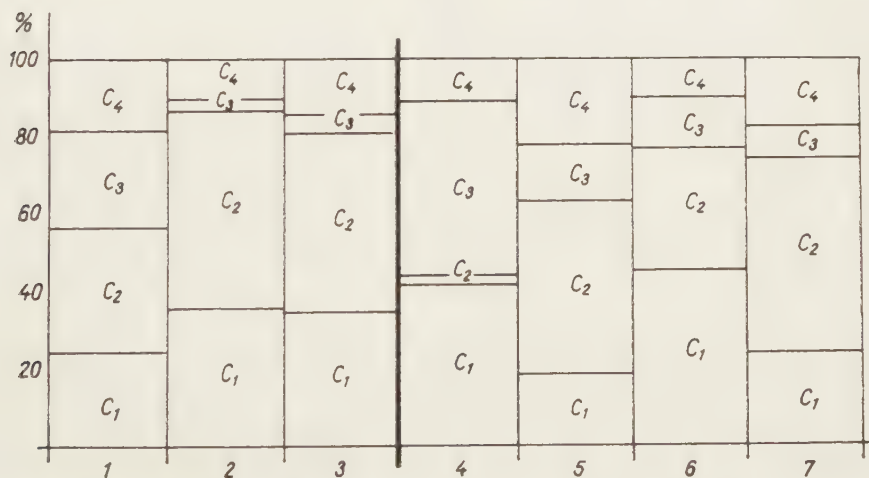


Fig. 2. Ring composition of hard asphalts of various origin: 1: hard asphalt, Nagylengyel; 2: hard asphalt, Lispe; 3: hard asphalt, Lobau; 4: blown atm. residuum, Lobau; 5: hard asphalt from Lobau atm. residuum after blowing; 6: blown atm. residuum, Nagylengyel; 7: hard asphalt from Nagylengyel, atm. residuum, after blowing

row 1, commercial atmospheric residuum (yield 77%); row 2, commercial vacuum residuum (yield 50%); row 3, atmospheric residuum, blown, rows 4 and 5, soft asphalt and hard asphalt, prepared from commercial atmospheric

residuum by the HOLDE method [2]. Table III contains the ring composition of the individual mineral oil constituents, calculated according to the VAN KREVELEN method.

It can be seen from the data and Fig. 1 that the ring compositions of the individual constituents of petroleum show regular variations as from the residua of lower molecular weight to the hard asphalt of highest molecular weight.

The quantity of carbon atoms of paraffinic character, together with that of carbon atoms in CH_2 groups of non-condensed naphthenic rings, C_{11} , amounts to 56% in the atmospheric residuum to 44% in the vacuum residuum and only to 25% in the hard asphalt produced from atmospheric residuum.

The so-called aromatic index, f_a , characteristic of carbon atoms in aromatic bonds, shows the smallest value: 0,2 for the atmospheric residuum, is somewhat higher with the vacuum and blown residua (0,29 and 0,23) and amounts to 0,27 and 0,43 with soft asphalt and hard asphalt, respectively.

It seems justified to conclude from these data that during formation of high molecular weight asphaltic compounds, first naphthenes with condensed rings, and then aromatic compounds are formed from paraffinic and uncondensed naphthenic compounds. The effect of blowing on the structure was not studied in detail. In the case of the present blown sample, no considerable change happened in the structure. To make conclusions, further studies are necessary.

It must be mentioned in connection with the analyses that the determinations, especially those on hard asphalt, have been conducted on original samples in parallel runs, and it has been found that the ring composition of hard asphalts produced in a similar way differ only to a small extent (the highest deviation amounts to 4%).

Table II

Characteristic data of individual constituents of Nagylengyel crude oil

Sample	Chemical composition, %					Density at 20° C
	C	H	S	N	O	
1. Nagylengyel atmospheric residuum	85,0	10,7	3,8	0,3	0,2	0,990
2. Nagylengyel vacuum residuum	84,5	9,5	5,3	0,5	0,2	1,050
3. Residuum, blown	83,7	9,4	5,4	0,6	0,9	1,047
4. Soft asphalt	85,0	8,4	6,3	0,6	0,0	1,120
5. Hard asphalt	84,5	7,6	6,1	0,5	1,3	1,140

Table IV and V contain some properties and data of ring analysis of hard asphalts obtained from atmospheric residua of various origin. As a comparison, the data of ring analysis of a few other large molecular weight mineral oils and coal distillate residues, and of hard asphalts produced from them are given.

Table III

Distribution of carbon atoms in groups of constituents of Nagylengyel crude oil

Sample	$\frac{H}{C}$	Ring condens. index $\frac{2R}{C}$	Aromatic index I_a	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
1. Nagylengyel atmospheric residuum	1,502	0,28	0,20	56	24	16	4
2. Nagylengyel vacuum residuum	1,339	0,42	0,24	44	32	14	10
3. Residuum, blown	1,352	0,42	0,23	45	32	13	10
4. Soft asphalt	1,172	0,56	0,27	32	41	12	15
5. Hard asphalt	1,022	0,51	0,43	25	32	25	18

Comparing the ring composition of the hard asphalt from Nagylengyel mineral oil with the corresponding data of hard asphalts produced from mineral oils from Lisse and Lobau, respectively, it is apparent that the quantity of carbon atoms in the aromatic bonds is much smaller in the latter substances. The aromatic index is 0,10 for the hard asphalt of Lisse, 0,19 for that from Lobau, as against the value of 0,41 of hard asphalt of Nagylengyel origin.

Table IV

Sample	Chemical composition, %					Density at 20° C
	C	H	S	N	O	
1. Hard asphalt, Nagylengyel	85,1	7,3	7,1	0,5	0,0	1,140
2. Hard asphalt, Lisse	82,5	8,7	0,8	1,4	6,6	1,150
3. Hard asphalt, Lobau	85,6	8,7	0,6	1,3	3,8	1,130
4. Lobau atm. residuum, blown	87,1	9,6	0,4	1,3	1,6	1,097
5. Hard asphalt from Lobau residuum after blowing	87,8	7,15	0,6	1,2	3,25	1,220
6. Nagylengyel residuum, blown	83,7	9,4	5,4	0,6	0,9	1,047
7. Hard asphalt from Nagylengyel residuum, after blowing	83,7	7,4	6,6	0,5	1,8	1,190
8. Brown coal pitch	83,1	8,1	3,0	0,7	5,1	1,099
9. Hard asphalt from Dorog, low temperature	79,4	7,4	3,5	1,5	8,2	1,120

It has also been found that the quantity of carbon atoms at branching points, i. e. of carbon atoms participating in condensed naphthenic and aromatic rings, is larger with hard asphalts from Lisse and Lobau, than with hard asphalt from Nagylengyel. The value of ring condensation index is 0,64 and 0,60 with hard asphalts from Lisse and Lobau, respectively, whereas it only amounts to 0,50 with hard asphalt obtained from Nagylengyel mineral oil.

Calculating with the data of soft asphalt and "oily constituents" obtained

Table V

Sample	$\frac{H}{C}$	$\frac{2R}{C}$	f_a	C_1	C_2	C_3	C_4
1. Nagylengyel hard asphalt ..	1,022	0,50	0,41	25	32	25	18
2. Lipe hard asphalt	1,256	0,61	0,13	36	51	3	10
3. Lobau hard asphalt	1,210	0,60	0,19	35	46	5	14
4. Lobau atm. residuum, blown	1,313	0,13	0,54	42	2	45	11
5. Hard asphalt from Lobau resid. after blowing	0,968	0,66	0,37	19	44	15	22
6. Nagylengyel atm. residuum, blown	1,352	0,42	0,23	45	32	13	10
7. Hard asphalt from Nagy- lengyel resid., after blowing	1,052	0,68	0,26	24	50	08	18
8. Brown coal pitch	1,160	0,30	0,59	31	15	39	15
9. Hard asphalt from Dorog, low temp. Tar	1,110	0,16	0,55	17	28	42	13

from atmospheric residuum of Lipe, the ring condensation index was found to be of a negative value. By this fact it is proved that the VAN KREVELEN method cannot be applied to these materials.

In rows 4, 5, 6 and 7, the ring compositions of blown atmospheric residua, obtained from Nagylengyel and Lobau oil, as well as the ring composition of hard asphalts produced from these residua, are shown. Upon investigating the data, it becomes apparent that the so-called "ring condensation index" of hard asphalts is considerably higher than that of the blown atmospheric residua, they were prepared from. When comparing the composition of asphalts produced from blown and other residua, it may be established that air-blowing promotes the formation of condensed rings.

Row 8 shows the characteristic data of a brown coal pitch and row 9 those of a hard asphalt produced from brown coal tar, by low temperature coking. On the basis of the results, these materials proved to be of more aromatic character, than the mineral oil residue and hard asphalts investigated so far.

These data are the results of a new research program. It is to be hoped we shall be able to carry out a great many further experiments on these lines and contribute to the knowledge so far obtained of the composition of high molecular weight petroleum and coal tar residua.

The next objective of the work to be carried out is the comparison in detail of some high molecular weight compounds, which may be separated from the high boiling residua of mineral oils and tars.

We are greatly indebted to the late Professor J. VARGA, head of the Institute for High Pressure Research, for having directed and assisted us in our work. Thanks are also due to Miss É. KOCSIS, J. VASS, L. KÓTAI, and T. FEHÉR for their valuable assistance in carrying out the experiments and calculations.

SUMMARY

After discussing literature data on the composition of asphalts and bitumina, investigations and calculations are disclosed, obtained when applying the method of VAN KREVELEN to hard asphalts and other high molecular weight materials, prepared from mineral oil and coal tar residua.

Although several methods are given in literature, employing both physical and chemical processes to separate characteristic groups of components from heavy residua, no uniform method has been developed up till now to characterize satisfactorily the asphaltic compounds.

Knowledge of the molecular weight of components is necessary for their ring analysis. However, this cannot be determined with precision in the case of high molecular weight resins and hard asphalts.

VAN KREVELEN's method was developed originally for coals, and it only requires the knowledge of density and chemical composition, to calculate the distribution of carbon atoms in the macromolecule. This method has been adapted by the authors to hard and soft asphalts obtained from mineral oil- and coal tar residua, to the high molecular weight residua themselves, and to products prepared by air-blowing from the latter materials.

Results of calculations on the basis of density determinations and chemical composition are given in the experimental part.

Investigations on the residua of Nagylengyel mineral oil, and on the materials of high molecular weight prepared from them showed a definite correlation between the change of molecular weight and structure, *i. e.* the higher the molecular weight, the greater the quantity of carbon atoms in aromatic bonds.

On the basis of the "ring composition" of hard asphalts produced from different residua, it has been stated that the hard asphalts of the Lipe and Lobau mineral oils, are very much less aromatic in character than that obtained from the Nagylengyel petroleum. On the other hand, the value of the ring condensation index, showing the quantity of carbon atoms at branching points, is higher with the formers than with the latter.

The method of VAN KREVELEN has also been applied to a brown coal pitch and to a hard asphalt prepared by low temperature coking of tar.

The next objective of our research project will be the comparison in detail of the high molecular weight compounds of coal tars and mineral oil residues.

LITERATURE

1. I. MARCUSSE : *Z. Angew. Chem.* **29**, 21 (1916).
2. D. HOLDE : *Petroleum* **2**, 1010 (1906).
3. I. MARCUSSE, M. PICARD : *Chem. Ztg.* **48**, 339 (1924).
4. N. HOLDE, R. EICKMANN : *Mitt. d. Mat. Prüf. Amt.* **25**, 145 (1906).
5. H. PÖLL : *Erdöl u. Teer* **8**, 350 (1932).
6. N. WILHELMY : *Erdöl u. Teer* **8**, 320 (1932).
7. C. CO. STRIETER : *Petroleum* **41**, 151 (1951).
8. R. L. HUBBARD, K. E. STANFIELD : *Anal. Chem.* **20**, 460 (1948).
9. R. N. TRAXLER, H. E. SCHWEYER : *Oil and Gas Journ.* **52**, No. 17, 19, 21, 23, 24, 25 (1953).
10. A. J. HOIBERG, W. E. GARRIS : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* : **16**, 294 (1944).
11. K. KRENKLER : *Bitumen. Heft 4*, (1950).
12. M. BESTOUGEFF, R. DARMOIS : *Compt. Rend.* **227**, 129 (1948).
13. E. S. HILLMAN, N. B. BARNETT : *Petr. Ref.* **16**, 362 (1937).
14. N. O'DONNELL : *Anal. Chem.* **23**, 894 (1951).
15. R. GRADER : *Oel und Kohle* **38**, 847 (1942).
16. G. L. OLIENSIS : *Bitumen. Teere, Peches* **5**, 38 (1954).
17. D. W. VAN KREVELEN : *Brennst. Chem.* **34**, 167 (1953).
18. J. TRAUBE : *Ber.* **28**, 2922 (1895).
19. I. P. WIBAUT, S. L. LANGEDIJK : *Rec. Trav. Chim.* **59**, 1220 (1940).

UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR VON BITUMINA UND ASPHALTEN

E. HAIDEGGER und V. HESP

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956

Zusammenfassung

Nach einer Übersicht der Literaturangaben der auf die Struktur der Bitumina und Asphalte bezüglichen Forschungen geben die Verfasser die Untersuchungen und Berechnungen an, die sie bei der Anwendung des für Steinkohlen entwickelten van KREVELENSchen Verfahrens auf Hartasphalte und undere hochmolekulare, aus Mineralöl- bzw. Kohlendestillationsrückständen erzeugte Stoffe erhielten.

Obwohl man in der Fachliteratur zahlreiche Methoden für die Untersuchung von Bitumina und Asphalten findet, die aus den Mineralöldestillationsrückständen durch physikalische und chemische Verfahren gewisse charakteristische Verbindungsgruppen trennen können, wurde bisher noch keine einheitliche Methode entwickelt, mit welcher eine jede Komponente der Asphalte entsprechend charakterisiert werden kann.

Die »Ringanalyse« der einzelnen Komponente benötigt die Kenntnis des Molekulargewichtes, dessen Wert bei nochmolekularen Harzen und Hartasphalten nicht genau bestimmt werden kann.

Das VAN KREVELENSche Verfahren verzichtet auf die Bestimmung des Molekulargewichtes und verwendet nur die Werte des spezifischen Gewichtes und der Elementaranalyse. Dieses Verfahren wurde von Verfassern auf aus Mineralöl- bzw. Kohlendestillationsrückständen hergestellte Hartasphalte, Weichasphalte, selbst auf die hochmolekularen Destillationsrückstände und deren »geblasenen« Produkte erweitert.

Im experimentellen Teil werden die auf Grund des spezifischen Gewichtes und der Elementaranalyse durchgeführten Berechnungen und deren Ergebnisse mitgeteilt.

Untersuchungen mit den Destillationsrückständen des Nagylengyeller Mineralöles und mit den aus diesen bereiteten hochmolekularen Stoffen führten zu einem gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Struktur, u. zw. je größer das Molekulargewicht war, eine umso höhere Zahl wiesen die in aromatischer Bindung befindenden Kohlenstoffatome auf.

Auf Grund der Ringzusammensetzung der aus den Destillationsrückständen von Mineralölen verschiedenen Ursprungs erzeugten Hartasphalte stellen die Verfasser fest, daß die Hartasphaltverbindungen der Mineralöle von Lisse und Lobau einen viel schwächeren aromatischen Charakter zeigen, als das Hartasphalt des Nagylengyeller Mineralöls. Der Zahlenwert des die Anzahl der bei den Verzweigungsstellen befindlichen Kohlenstoffatome anzeigenden Ringkondensationsindex war dagegen höher bei den erstgenannten Mineralölprodukten, als bei den letzteren.

Das VAN KREVELENSche Verfahren wurde auch bei einem Braunkohlenteerdestillationsrückstand und bei einem aus Doroger Schwelteer erzeugten Hartasphalt angewandt.

Die ausführliche Vergleichsuntersuchung der hochmolekularen Stoffe der Kohlen- bzw. Mineralöldestillationsrückstände wird demnächst durchgeführt.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БИТУМОВ И АСФАЛЬТОВ

Э. ХАЙДЕГГЕР и В. ХЕСП

(Институт химической технологии Технического университета, г. Будапешт)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

После литературного обзора исследований по строению асфальтов и битумов, авторы приводят исследования и расчеты, полученные ими для твердых асфальтов и прочих высокомолекулярных веществ, приготовленных из нефтяных и каменноугольных остатков применением метода Кревелена, разработанного для каменного угля.

Для изучения строения битумов и асфальтов в литературе приводится много приемов, которые физическими и химическими методами выделяют в нефтяных остатках характерные группы соединений, но до сих пор нет единого метода, с помощью которого можно было бы хорошо характеризовать все компоненты асфальтов.

Для «анализа кольца» отдельных компонентов необходимо знание молекулярного веса, который однако у высокомолекулярных смол и твердых асфальтов нельзя точно определить.

Разработанный Кревеленом для каменного угля метод не требует определения молекулярного веса, он основывается только на знании удельного веса и элементарного состава. Авторы применяли данный метод для твердых и мягких асфальтов, полученных из нефтяных и каменноугольных остатков, для самых высокомолекулярных остатков и их «продутых» продуктов.

В экспериментальной части работы приводятся результаты расчетов, проведенных с помощью данных удельного веса и элементарного анализа.

Исследования, проведенные с нефтяными остатками из Надьлендзель, а также и с полученными из них высокомолекулярными веществами, показывают, что между молекулярным весом и строением имеется правильная зависимость, а именно: чем выше молекулярный вес, тем больше количество атомов углерода, находящихся в ароматической связи.

На основании состава кольчатых компонентов твердых асфальтов, полученных из нефтяных остатков различного происхождения можно было установить, что соединения твердого асфальта из нефти месторождения Лишпе и Лобау обладают значительно менее ароматическим характером, чем твердый асфальт нефтяных остатков из Надьлендзель, но величина показателя конденсации колец, характеризующая количество имеющихся на местах разветвления углеродных атомов, у последних меньше.

Метод Кревелена авторы применяли и для пека буроугольной смолы, а также для твердого асфальта, полученного из швел-смолы месторождения Дорог.

В последующих своих исследованиях авторы намечают провести детальное сравнение высокомолекулярных соединений нефтяных и каменноугольных остатков.

Ernő HAIDEGGER, Budapest, IX. Gellért tér 4.

Vilmos HESP. 9, Haslemere Gardens, Oxford, England



INITIATION REACTIONS IN THE POLYMERIZATION OF VINYLESTERS AND INVESTIGATION OF THEIR CORRELATION WITH ACID RADICALS

GY. HARDY and J. SZITA

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received October 2, 1956*

In the initiation reaction of a polymerization process the behaviour of a vinyl monomer, in principle, should be determined by the condition of the π -bond of the vinyl group evolved under the action of substituents and by the steric effect of substituents, in addition to the physical chemical conditions of the process and the chemical nature of the initiation.

For the purpose of examining the validity of this presumption, initiation reactions of the polymerization of a number of vinyl esters were investigated by the inhibition method, generally known in recent literature of the kinetics of polymerizations [1]. This method consists essentially in measuring the length of the inhibition period provoked by an inhibitor concentration below the initiator concentration. Having the knowledge of the concentrations of initiator and inhibitor, and of the length of the inhibition period, the rate constant of the initiation reaction can be calculated by the use of the formula

$$k_i = \frac{Z_0}{2 [P] t}$$

where k_i is the rate constant of the initiation reaction, Z_0 the concentration of inhibitor, $[P]$ the concentration of initiator which, on thermic decomposition, yields two free radicals, and t the length of inhibition period (in minutes) pertaining to inhibitor concentration Z_0 .



Experimental

Vinyl esters applied in the present experiments, including some new compounds (vinyl furanate, vinyl isobutyrate) not so far described in literature, were synthesized in this Laboratory. The characteristic data of monomers applied in polymerization experiments are presented in Table I.

In connection with the synthesis it seems worth while to mention that by the generally known method of overesterification of excess vinylacetate with the corresponding carboxylic

* Lecture presented at the 2nd Congress of Hungarian Chemists (Budapest, November 18, 1955).

Table I

$\text{CH}_2 = \text{CHOCOR}$ R =	b.p. °C	d (g/ml.)	n	Yield %
—H	46,2 — 47	$d_{20}^{30} = 0,9547$	$n_D^{21,5} = 1,3855$ $n_D^{20} = 1,3870$	85
—CH ₃	73	$d_{20}^{30} = 0,932$	$n_D^{20} = 1,3965$	—
	78—80/10 mm 95—96/20 mm	$d_{20}^{30} = 1,0670$	$n_D^{15} = 1,5240$ $n_D^{20} = 1,5215$	34
	182—184 mp. 14—14,5	$d_4^{37} = 1,1127$	$n_D^{20} = 1,5060$ $n_D^{25} = 1,5035$	15
—CH ₂ Cl	54/20 mm 59/25 mm	$d_{20}^{30} = 1,1950$	$n_D^{21} = 1,4440$	35
—CH ₂ —CH ₃	91—92	$d_{20}^{30} = 0,9203$	$n_D^{20} = 1,4003$	32
—(CH ₂) ₂ —CH ₃	112—113	$d_{20}^{30} = 0,9012$	$n_D^{20} = 1,4102$	44
—CH(CH ₃) ₂	104—105	$d_{20}^{30} = 0,8921$	$n_D^{20} = 1,4052$	48
—C(CH ₃) ₃	127—128	$d_{20}^{30} = 0,8490$	$n_D^{20} = 1,4122$	45

acid in the presence of mercury salts the yields are appreciably reduced by a side reaction in which a product corresponding to ethylidene acetate forms simultaneously from vinylacetate. Attempts to suppress this reaction proved successful, in that overesterification and direct synthesis with acetylene were adequately combined. By this means, the action of the factors encouraging the formation of the disubstituted product of ethylidene could be essentially reduced.

The kinetics of polymerization processes were followed by dilatometry, on the basis that polymerization is always connected with volume decrease, and that this reduction of volume is, up to certain not too advanced progress of polymerisation, proportionate to the quantity of the polymer formed.


In the present kinetical investigations, repeatedly recrystallized azo-bis-isobutyronitrile was applied as initiator of polymerization, since the rate of decomposition of this initiator is practically independent of the nature of the medium and of the concentration of the initiator.

The rate of initiation reaction of certain monomers in polymerization has been determined at various temperatures. In these experiments, α α ,-diphenyl- β -picryl hydrazyle, a monovalent stable free radical has been used as inhibitor.

Kinetical curves of data obtained with vinyl isobutyrate are shown in Fig. 1. The lengths of inhibition periods pertaining to given concentrations were determined by these curves (the sections of curves lying on the axis of time) by subtracting the section of time axis obtained in the kinetical curve of the pure monomer.

Table II shows the results of measurements conducted in this way, further the values of the rate constants of the initiation reaction at various temperatures, the activation energies calculated from these, and the values of the corresponding action constants. Diagrams of $\log k_i$ values of initiation reactions measured with the single monomers plotted against $\frac{1}{T}$ are indicated by Figures 2—9.

Table II
CH₂=CHOCOR

	$\frac{R}{t^{\circ}C}$	— H	—CH ₃	—CH ₂ —CH ₃	—CH—(CH ₃) ₂	—C—(CH ₃) ₃	—(CH ₃) ₂ —CH ₃	—CH ₂ Cl	
$k_i \cdot 10^5$ min. —l	60	6,18	5,21	4,92	4,81	—	—	—	—
	65	14,17	11,71	11,02	10,30	8,48	10,75	10,83	12,67
	70	—	24,32	23,94	20,40	17,01	22,18	20,29	30,82
	75	—	—	40,95	—	—	40,31	39,86	61,65
$\frac{\Delta H}{Kcal/mole}$		32,6	34,8	33,0	31,4	32,1	32,9	33,4	37,3
A		3,55.10 ¹⁸	7,75.10 ¹⁸	4,49.10 ¹⁷	3,97.10 ¹⁶	8,82.10 ¹⁶	3,75.10 ¹⁷	7,94.10 ¹⁷	3,45.10 ²⁰

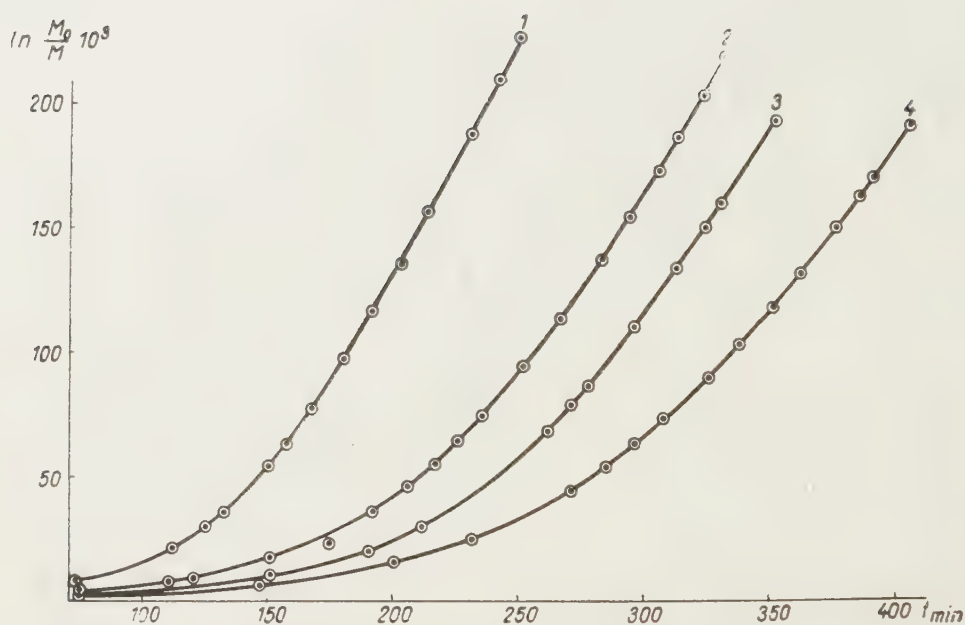


Fig. 1a. Kinetical curves of polymerization of vinyl isobutyrate at 60° C

Curve 1. polymerization without any inhibitor,

$$5,4299 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mole initiator}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$$

$$\text{Curve 2: } 0,4388 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$$

$$\text{Curve 3: } 0,6582 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$$

$$\text{Curve 4: } 0,8735 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$$

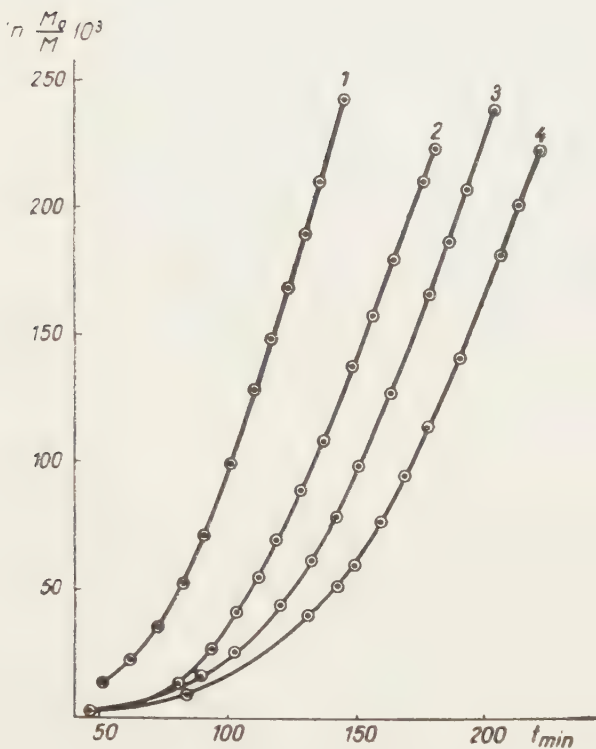


Fig. 1b. Kinetical curves of polymerization of vinyl isobutyrate at 65° C

Curve 1 : polymerization without any inhibitor, $5,4299 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mole initiator}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$

Curve 2 : $0,4388 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$

Curve 3 : $0,6582 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$

Curve 4 : $0,8735 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$



Fig. 1c. Kinetical curves of polymerization of vinyl isobutyrate at 70° C

Curve 1 : polymerization without any inhibitor, $5,4299 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mole initiator}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$

Curve 2 : $0,4388 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$

Curve 3 : $0,6582 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$

Curve 4 : $0,8735 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mole inhibitor}}{\text{mole vinyl isobutyrate}}$

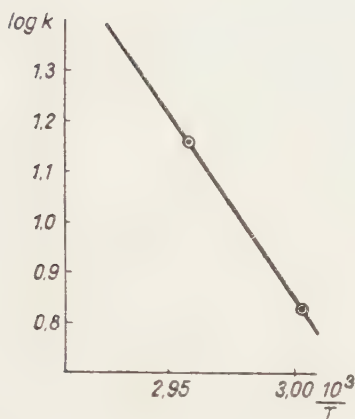


Fig. 2. Diagram
log k against $\frac{1}{T}$ of vinyl formate

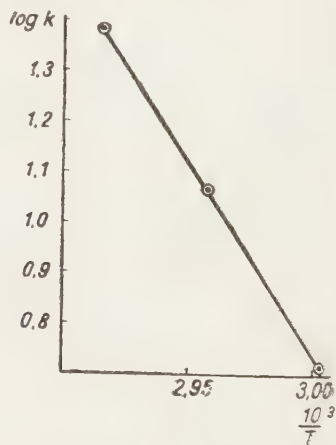


Fig. 3. Diagram
log k against $\frac{1}{T}$ of vinyl acetate

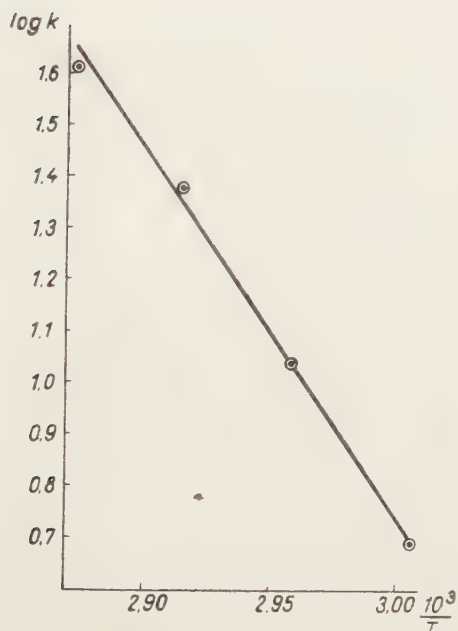


Fig. 4. Diagram
log k against $\frac{1}{T}$ of vinyl propionate

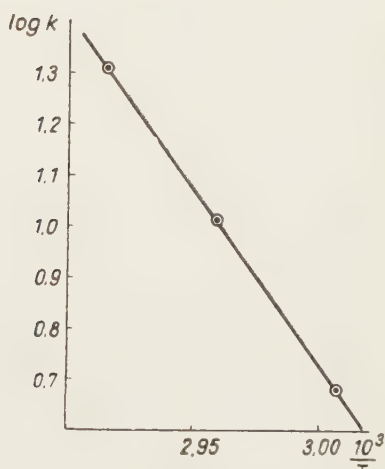


Fig. 5. Diagram
log k against $\frac{1}{T}$ of vinyl isobutyrate

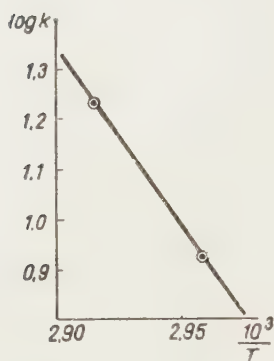


Fig. 6. Diagram
 $\log k$ against $\frac{1}{T}$ of vinyl isovalerianate

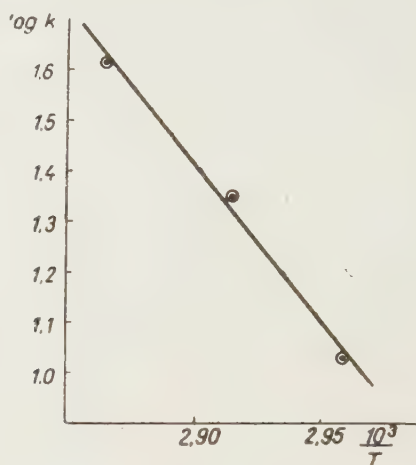


Fig. 7. Diagram
 $\log k$ against $\frac{1}{T}$ of vinyl n-butyrate

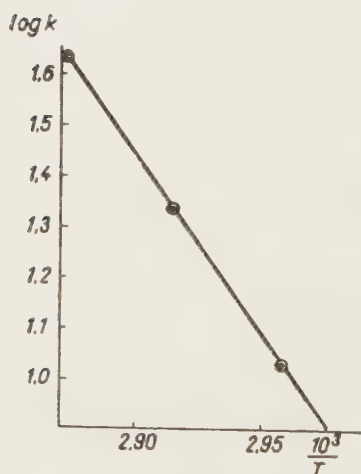


Fig. 8. Diagram
 $\log k$ against $\frac{1}{T}$ of vinyl monochloroacetate

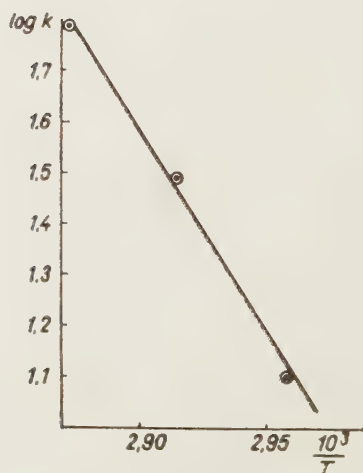


Fig. 9. Diagram
 $\log k$ against $\frac{1}{T}$ of vinyl benzoate

Discussion of experimental results

In the series of vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate (*i. e.* vinyl monomethylacetate), vinyl isobutyrate (*i. e.* vinyl dimethylacetate) and vinyl isovalerianate (*i. e.* vinyl trimethylacetate), the trend of the reduction of absolute magnitudes of rate constants of the initiation reaction measured at the same temperature, was identical to the trend of decrease of absolute magnitudes of the dissociation constants of the corresponding fatty acids. Consequently, it can be stated that the tendency of the action of these substituents on the condition of π -bond of the vinyl group is identical with the tendency of decrease of acidity of the appropriate fatty acids. The value of initiation activation energies determined from rate constants of the initiation reaction measured at various temperatures within the errors of measurements proved to be identical. Action constants including the steric factors of the process also showed a decreasing tendency, corresponding to the increase of the molecular size of the substituent.

Data of measurements obtained with vinyl *n*-butyrate were in complete accordance to this rule.

However, a somewhat different behaviour was indicated by data of measurements in the case of vinyl monochloroacetate and vinyl benzoate, in that the former gave, referring to the degree of acidity of the corresponding acid, values below the expected, whereas the latter those above the expected data for the rate constants of the initiation reaction. To clear up the causes of this phenomenon will be the object of this Laboratory in further experiments.

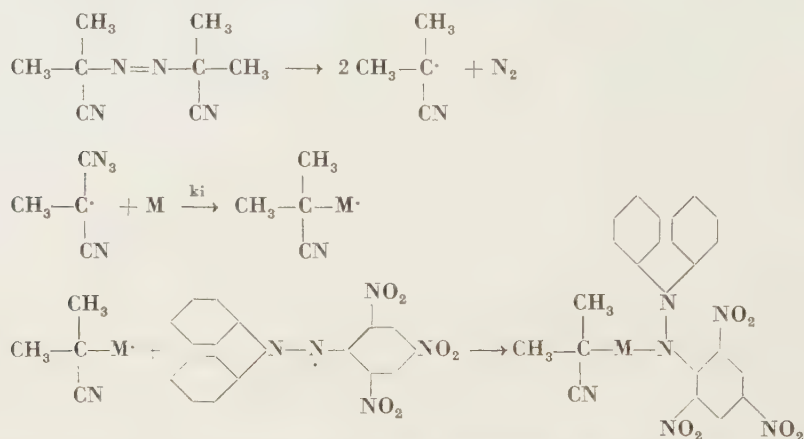
Attempts at radical polymerisation of the vinylester of furane carboxylic acid failed. Treatment with borotrifluoride gave a white-yellow polymer soluble in benzene, indicating that probably polymerisation took place through the vinyl group. Namely, in the reversed case a polymer of insoluble steric network would be obtained, due to the polyfunctional nature of the compound. Investigations in the field of polymerisation of the vinylester of furane carboxylic acid are in progress.

In the present work, some critical observations were evolved on the inhibition method which, according to the opinion of the authors, point to theoretical and practical limits of the inhibition method, as follows.

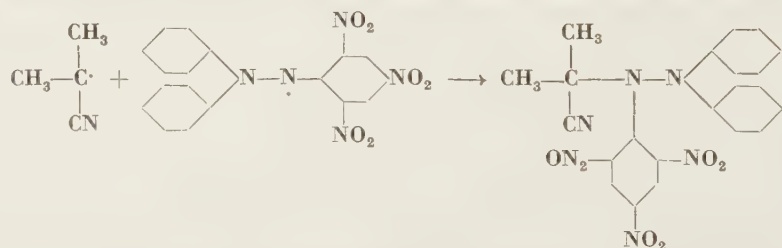
1. Data of rate constants of the decomposition reaction of bis-azo-isobutyronitrile are known in literature, and values measured on the basis of the quantity of nitrogen formed, under otherwise quite identical conditions, during decomposition proved not to be identical in values measured with the use of the disappearance of colour of α, α -diphenyl- β -picryl hydrazide. This phenomenon should be ascribed to the capability of bis-azo-isobutyronitrile to form initiator radicals. The effectivity of bis-azo-isobutyronitrile as a compound yielding free radicals has recently been subjected in detail to study [2]. Decisive experimental data proved that decomposed bis-azo-isobutyronitrile does not produce

free radicals in the theoretical yield, since an appreciable portion of free one instantaneously recombines, due to the relatively slow rate of its diffusion. The authors of the mentioned paper [2] attribute the deviation of decomposition rates measured on the basis of the formation of nitrogen and of the consumption of α,α -diphenyl- β -picryl hydrazide to this fact. The rate of activity in the production of radicals varies from 45 to 75%, depending on the nature of the medium and on the temperature. Obviously, this must be taken into consideration when evaluating the data obtained by the inhibition method, as well.

2. The finer mechanism of the inhibition method of measurement is as yet not cleared in a satisfactory manner, although several renowned authors dealt with this subject [1]. Namely, a real initiation rate is determined by this method in the following case:



i. e., when the free radical formed at the decomposition of initiator reacts with a monomer molecule, and the formed radical only subsequently combines with one molecule of inhibitor. In the reversed case, when the reaction



takes place, only the rate of decomposition of the given initiator in the given monomer, as a solvent, has actually been measured.

The facts under 1) and 2) have not been considered by the authors, who evolved the inhibition method.

The authors express their sincere thanks to Prof. G. SCHAY, ordinary member of the Hungarian Academy of Sciences, Director of this Institute, for his attention and advices in the course of the present experiments. Thanks are due to our associates T. JAVORNITZKY, R. MAYER for their cooperation and to Miss J. VARGA and Mrs. B. ZSADON for their technical assistance.

SUMMARY

1. It was found that a correlation exists between the decrease of the absolute value of the rate constant of the initiation reaction and the decrease of acidity of the corresponding fatty acid, measured at the same temperature, in the case of the vinyl esters of aliphatic fatty acids. The value of the appropriate action constants diminished by increasing molecular sizes of substituents, whilst the absolute values of initiation activation energies proved to be identical within the errors of measurement, ranging about 33 000 cal.

2. On the basis of literature data the theoretical and practical limits of the inhibition method were established. It was stated that this method of measurements does not take into consideration the capability of initiators to form radicals and the finer mechanism of the initiation process, either.

LITERATURE

1. P. D. BARTLETT, H. KWART: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1052 (1950).
S. L. FRIESS, A. WEISS-BERGER: *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII. (New York), 1953, p. 488.
G. M. BURNETT, H. W. MELVILLE: *Chem. Rev.* **54**/2, 245 (1954).
P. D. BARTLETT: *Angew. Chem.* **67**/2, 48 (1955).
2. G. S. HANNON, N. SEN, JYOTIRINDRA, CH. E. BOOZER: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3244 (1955).

INITIATIONSREAKTION DER POLYMERISATION VON VINYLESTERN UND IHRE
UNTERSUCHUNG ALS FUNKTION DES SÄURERADIKALS

GY. HARDY und J. SZITA

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956

Zusammenfassung

1. Es wurde bei den Vinylestern von aliphatischen Fettsäuren ein Zusammenhang zwischen der Verminderung der bei der gleichen Temperatur gemessenen Absolutwerten der Geschwindigkeitskonstante der Initiation und der Erniedrigung der Acidität der entsprechenden Fettsäure. Mit der Vergrößerung des Substituenten zeigte sich eine Herabsetzung der entsprechenden Werte der Aktionskonstante, während sich der Absolutwert der Aktivierungsenergien der Initiation binnen den Messfehlergrenzen als identisch erwies. Letzterer Wert betrug ungefähr 33 000 cal.

2. Es wurden auf Grund von Literaturangaben die theoretischen und praktischen Fassungsgrenzen der Messmethode durch Inhibition festgestellt. Es wurde bestätigt, dass diese Methode die radikalbildende Aktivität des Initiators wie auch den feineren Mechanismus des Initiationsprozesses nicht in Rücksicht nimmt.

РЕАКЦИЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИСЛОТНОГО РАДИКАЛА

ДЬ. ХАРДИ и Е. СИТА

Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии Будапешт.)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

1. У сложных виниловых эфиров жирных кислот установлена зависимость между абсолютной величиной константы скорости инициирования, измеренной при одинаковых температурах, и снижением кислотности соответствующей жирной кислоты. По мере увеличения заместителя снижается величина соответствующих констант акции, в то время как абсолютную величину энергий активации инициирования — в пределах погрешности измерения — можно считать постоянной, равной примерно 33 000 калориям.

2. Опираясь на литературные данные, авторы установили принципиальные и практические пределы метода ингибирования, поскольку данный метод не принимает во внимание радикалообразующей эффективности инициатора, и тонкого механизма процесса инициирования.

Gyula HARDY

Jenő SZITA

} Budapest, XIV. Hungária körut 114.

WÄRMEKAPAZITÄT DER IONEN IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

A. F. KAPUSTINSKY

(Chemische Abteilung der Akademie der Wissenschaften der SSSR, Moskau)

Eingegangen am 2. Oktober 1956*

Als Ergebnis unserer theoretischen Untersuchungen wurde ein System der sogenannten absoluten Wärmekapazitäten der in Wasser gelösten Ionen aufgestellt, wobei als Grundgröße die halbe partielle molare Wärmekapazität des Caesiums genommen, und die Dimensionen der Caesium- und Jodidionen als gleich betrachtet wurden. Die Radien der in Wasser gelösten Ionen und die Wärmekapazitäten der einzelnen Ionen wurden in ein System zusammengefaßt. Es wurde eine allgemeine Gleichung abgeleitet, mit deren Hilfe auf Grund der Kenntnis der Ladung und des Radius des in wässriger Lösung befindlichen Ions, dessen Wärmekapazität berechnet werden kann, ausgehend von dem quasikristallinen tetraedrischen Strukturmodell des Wassers und unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen der Wärmekapazität und der Hydratationsenergie.

Einleitung

Die Bedeutung der Thermodynamik auf dem Gebiete der Chemie sowie ihre einfache Anwendbarkeit auf homogene Körper ist allgemein bekannt. Bei der Untersuchung der Gemische erwies es sich jedoch als notwendig, die partiellen und scheinbaren Größen einzuführen, wodurch der Übergang zu den Eigenschaften des zusammengesetzten Systems ermöglicht wird. Seit der Einführung der die Elektrolyte kennzeichnenden Vorstellungen über Ladung und Dimensionen der Ionen wurden zahlreiche Forschungsergebnisse bekannt, die thermodynamische und elektrostatische Gesichtspunkte vereinigen.

Im Falle der unendlichen Verdünnung, das heißt, wenn die Konzentration gegen Null konvergiert, können die Elektrolyte als vollständig dissoziiert betrachtet werden [1]. Die in dem experimentell zugänglichen Konzentrationsintervall erhaltenen Werte werden üblicherweise auf unendliche Verdünnung in der Weise extrapoliert, daß zwischen der fraglichen partiellen (scheinbaren) Größe und der Quadratwurzel der molaren Konzentration ein linearer Zusammen-

* Vorgetragen auf dem II. Kongreß Ungarischer Chemiker (Budapest, am 17. November 1955). Manuskript beim Verein Ungarischer Chemiker eingegangen im Januar 1956.

hang vorausgesetzt wird. Als Ergebnis der Extrapolation wird die Summe der auf das Anion und Kation bezüglichen Werte erhalten. Um hieraus ein System von Konstanten abzuleiten, das zur Kennzeichnung der einzelnen Ionen geeignet ist, muß eine der Komponenten als Standard gewählt werden. Es wurden hierzu bereits verschiedene Grundgrößen in Vorschlag gebracht. So wurde zum Beispiel der bezügliche Wert des Wasserstoffions als Null betrachtet, oder aber wurden die Kennwerte der Kalium- und Chlorionen einander gleich gesetzt, und so weiter. In einer unserer letzten Arbeiten [2] wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß gewisse Eigenschaften der Caesium- und Jodidionen identisch seien und wie es scheint, konnten wir auf diesem Wege an Stelle von relativen zu absoluten Konstanten gelangen. In Verbindung mit den Hydratationswärmen wurde eine ähnliche Annahme von LANGE und MISČENKO bereits i. J. 1930 angewendet [3].

1. Begründung der Wahl der Caesium- und Jodidionen als Standarde. Die Radien der in Wasser gelösten Ionen

Unsere Grundannahme ist ein an sich evidenter Zusammenhang zwischen den Eigenschaften, Ladungen und Radien der gelösten Ionen. Demnach müssen im Fall von Ionen gleicher Ladung und Dimension auch die thermodynamischen Kennwerte einander gleich sein. Hieraus folgt, daß für ein gegebenes Ionenpaar A—B, dessen Glieder eine gleich große Ladung, also zum Beispiel den Ladungswert 1 besitzen und auch gleiche Radien aufweisen, die Kenntnis des Wertes der für das Paar als Ganzes gültigen thermodynamischen Konstante bei unendlicher Verdünnung vollauf genügen muß, um die absoluten Werte der für die beiden Ionen einzeln gültigen Kennzahlen durch einfache Halbierung erhalten zu können.

Hinsichtlich der Ladung der Ionen tauchen keine Schwierigkeiten auf. Anders ist es um die Ionenradien bestellt. Obwohl die empirischen kristallographischen Ionenradien von GOLDSCHMIDT [4], deren Zuverlässigkeit bereits mehr als einmal bestätigt wurde, zu unserer Verfügung stehen, müssen wir jedoch bei gelösten Ionen auch die Solvation berücksichtigen, die unbedingt eine Änderung der Dimension der Teilchen zur Folge hat. Das isolierte Wassermolekül hat einen polaren Charakter; sein Radius beträgt 1,38 Å, darin der Abstand O—H 0,96 Å; der Valenzwinkel beträgt 104,4° und das Dipolmoment $1,85 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, liegt der elektrische Schwerpunkt des Dreiecks H—O—H im Halbierungspunkt der Höhe, d. h. bei

$$\frac{0,56}{2} = 0,28 \text{ Å}$$

Ein solcher Dipol verhält sich verschieden gegenüber dem Anion bzw. dem Kation. Im Falle des Caesiumions wendet er sich mit seinem negativen Ende gegen das Ion, wodurch der effektive Radius des in Wasser befindlichen Ions im Vergleich zu dem GOLDSCHMIDTSchen kristallographischen Radius um $0,28 \text{ \AA}$ verlängert wird (s. Abb. 1/B), d. h. er wird gleich dem Abstand des Caesiumions von dem Dreieck H—O—H .

Eine entgegengesetzte Orientation des Dipols wird um das Anion zustandekommen. Möglicherweise wird auch ein Eindringen der Protonen des Wassers in die äußere Elektronenschicht des Jods stattfinden. In diesem Falle (siehe Abb. 1/C) wird der effektive Radius des in Wasser befindlichen Ions auch genau gleich dem Abstand des Jodions von dem Dreieck H—O—H werden, wobei

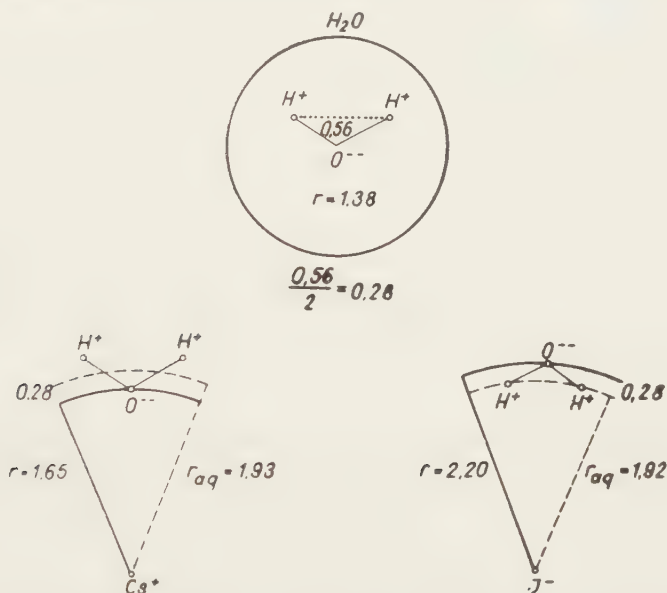


Abb. 1. Schematisches Bild des Wassermoleküls und der hydratisierten Caesium- und Jodidionen. Die kristallographischen Dimensionen werden durch kontinuierliche, die der gelösten Ionen durch gestrichelte Linien angedeutet

jedoch in diesem Fall dieser Abstand um $0,28 \text{ \AA}$ weniger als der GOLDSCHMIDTSche kristallographische Radius betragen wird. Auf diese Weise wird die Asymmetrie des Wasserdipols durch die Differenz zwischen den Dimensionen der Jodid- und Caesiumionen gerade kompensiert.

Daß die beiden Ionen in wässriger Lösung die gleichen Dimensionen aufweisen, kann auf diesen Umstand zurückgeführt werden. Auf Grund derselben Überlegungen können wir auch bei allen anderen Ionen aus den kristallographischen Radien die in Wasser gültigen effektiven Ionenradien ableiten, indem wir $0,28 \text{ \AA}$ zu dem Kationenradius addieren, von dem Anionenradius subtrahieren (siehe Tabelle I).

Da hierbei alle einatomigen Ionen auf die gleiche Art behandelt wurden, soll nun gezeigt werden, wie weit diese Verallgemeinerung zulässig ist.

Unsere obigen Vorstellungen werden auch durch die Erfahrungen bekräftigt, die im Laufe der mit Hilfe der SAMOILOWschen Methode [5] in unserem Laboratorium durchgeführten Versuche gesammelt wurden. Mit Hilfe dieser Methode kann auf Grund der Bestimmung der integralen Lösungswärme der Salze bei verschiedenen Säurekonzentrationen die Koordinationszahl der gelösten Ionen festgestellt werden. Es sei daran erinnert, daß nach BERNAL und FOWLER Wasser als Flüssigkeit eine quasikristalline Struktur mit der

Tabelle I

Ionenradien in wässriger Lösung, in Å (nach KAPUSTINSKY, DRAKIN und JAKUSCHEVSKY [2])

Ion :	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
r _{aqu}	1,05	1,53	1,68	1,92	1,06	1,26	1,61
Ion :	Rb ⁺	Cs ⁺	S ²⁻				
r _{aqu}	1,77	1,93	1,92				
Ion :	Ag ⁺	Cu ⁺	Tl ⁺	Be ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	
r _{aqu}	1,41	1,24	1,77	0,62	1,06	1,34	
Ion :	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺			
r _{aqu}	1,55	1,71	1,11	1,31			
Ion :	Hg ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Sn ⁺⁺	
r _{aqu}	1,40	1,11	1,10	1,06	1,07	1,32	
Ion :	Pb ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Gd ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺		
r _{aqu}	1,60	1,19	1,39	0,95	0,85		

Koordinationszahl 4 besitzt. Obschon in Abweichung von dem starren hexagonalen Kristallgitter des Eises die einzelnen Abstände und Winkel beim Wasser innerhalb gewisser Grenzen variieren können (s. Abb. 2), so dürfte diese tetraedrische Gruppierung im Grunde genommen bestehen bleiben, in dem Sinn, daß jedes einzelne Wassermolekül von vier anderen Molekülen umgeben wird.

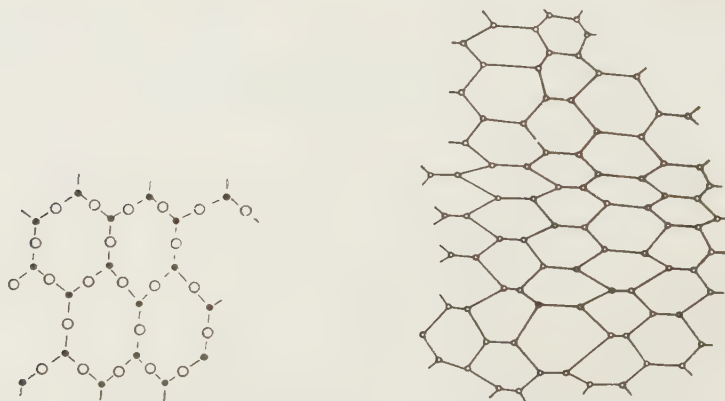


Abb. 2. Vergleich der starren hexagonalen Struktur des Eises (links) mit der quasikristallinen Struktur der flüssigen Phase (rechts)

Mit Hilfe der oben genannten Methode konnten wir feststellen, daß für die verschiedenen Ionen, unabhängig von der Größe ihrer Ladungen und Dimensionen sich eine Koordinationszahl von etwa 4 ergibt (siehe Tabelle II).

Auf dieser Grundlage läßt sich die Hydratation — mindestens in erster roher Annäherung — in der Weise auffassen, daß in dieser tetraedrischen, quaskristallinen Struktur des Wassers einzelne Wassermoleküle gegen Kationen bzw. Anionen ausgetauscht worden sind, und dies unabhängig von ihrer Größe und dem Vorzeichen ihrer Ladungen. Dieser Tatbestand diene nun als Grundlage dafür, daß die in wässrigem Medium gegenwärtigen Ionen bezüglich der Berechnung ihrer Ionenradien einheitlich behandelt werden mögen.

Tabelle II

Koordinationszahlen von in Wasser gelösten Ionen bei einer Temperatur von 25° C
(nach KAPUSTINSKY und SAMOILOW [7])

Ion :	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Be ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺
K. z.	3,8	3,7	3,8	3,3	3,8	5,0	4,4

Ion :	Ba ⁺⁺	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻
K. z.	4,8	4,4	4,8	5,3

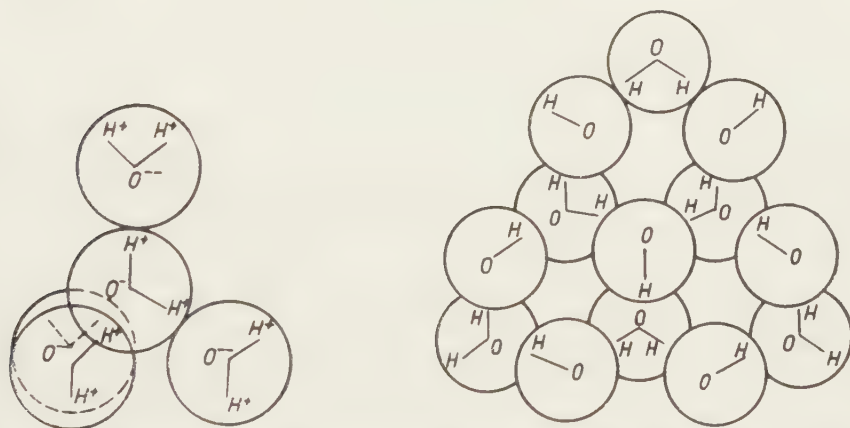


Abb. 3. Die kleinste tetraedrische Gruppierung der Wassermoleküle (links) und die Verknüpfung der Wassermolekül-Tetraeder in dem quaskristallinen Gitter (rechts)

2. Die experimentelle Untersuchung der Wärmekapazität wässriger Caesiumjodidlösungen bei 25° C

Wir wollen uns nun unmittelbar der Frage der Wärmekapazität der Ionen zuwenden. Mit Rücksicht darauf, daß auf Grund des oben gesagten das Caesiumjodid als Standard gewählt wurde, bedarf seine Untersuchung einer besonderen Beachtung. Untersuchungen dieser Art in Verbindung mit dem Caesiumjodid wurden bis zur Zeit nicht ausgeführt. Obschon in einer unserer früheren Arbeiten

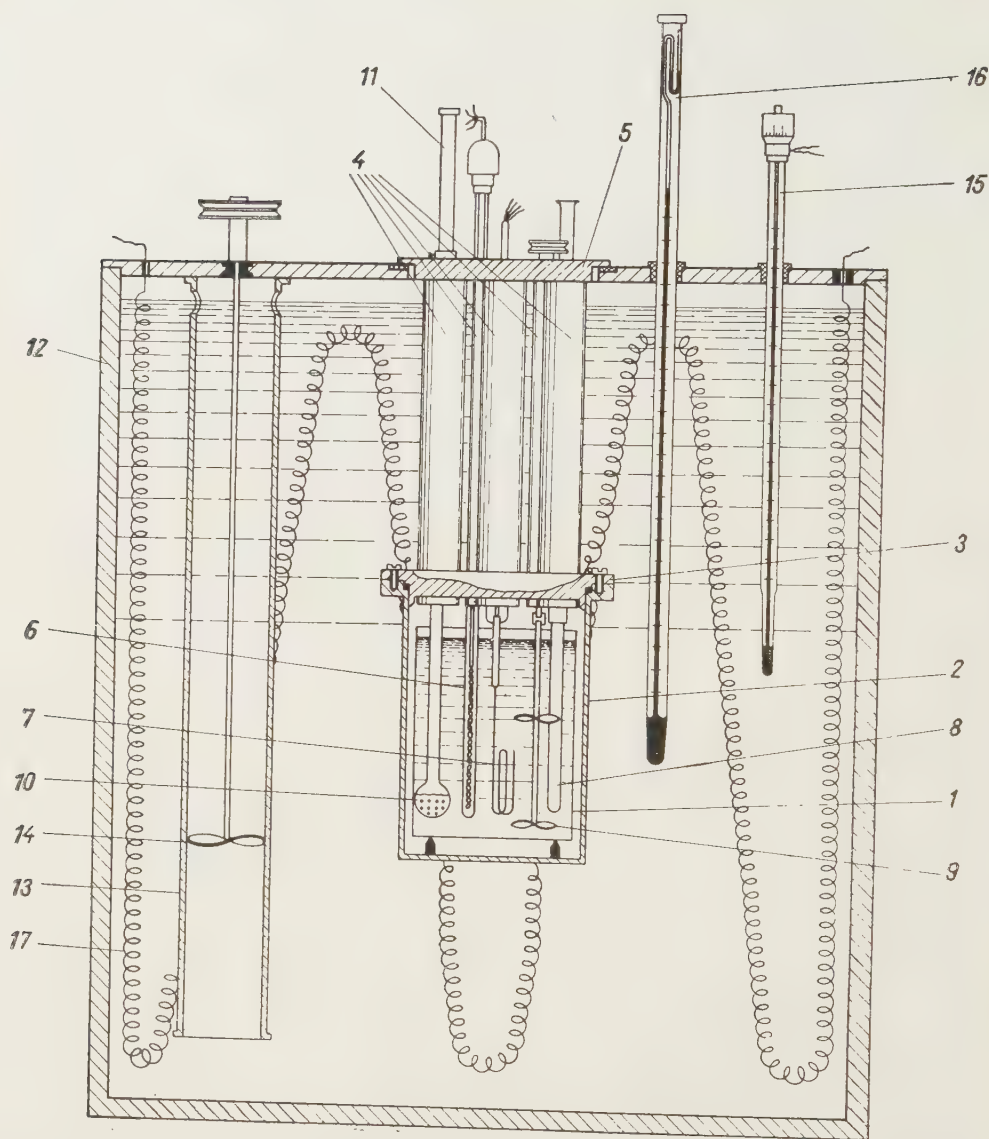


Abb. 4. Isothermes Goldkalorimeter zur Messung der Wärmekapazitäten von Lösungen

[8] die Bestimmung der Wärmekapazität der wässrigen Lösung dieser Verbindung in einem adiabatischen Kalorimeter behandelt wurde, verfügten wir jedoch in Bezug auf die Reinheit des verwendeten Präparats leider über keine Angaben.

Das Caesiumjodid wurde aus einem mehrfach gereinigten, chemisch reinen Caesiumchlorid und zweimal destilliertem Jodwasserstoff dargestellt. Das erhaltene Produkt wurde gravimetrisch analysiert. Die Bestimmung des Caesiums in Form seines Sulfats erfolgte mit

einer Genauigkeit von 0,2%. Auf Grund der Analyse erwies sich das dargestellte Präparat als Caesiumjodid von 99,7%iger Reinheit. Der Rest bestand aus Halogeniden, deren Wärmekapazitäten der des Caesiumjodids nahe stehen. Die Lösungen wurden durch Auswaage der Komponenten bereitet. Die Reinheit des aus einem Quarzgefäß unter Ausschluß von Luft destillierten Wassers wurde durch Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert ($1 - 2 \cdot 10^{-10}$ Ohm/cm). Die Konzentrationen der bereiteten Lösungen wurden durch die früheren gravimetrischen Methoden kontrolliert.

Durch das von uns konstruierte, mit einem isothermen Mantel versehene Kalorimeter wurden äußerst genaue Messungen ermöglicht. Wir leiteten eine bestimmte Menge elektrischen Stromes durch den in die Lösung getauchten Heizkörper, und bestimmten die dadurch bedingte Temperaturerhöhung der Lösung. Aus der Temperaturerhöhung ließ sich sodann die Wärmekapazität berechnen. Unsere Apparatur ist schematisch in Abb. 4 dargestellt.

Das Kalorimetergefäß (1) war aus Gold »gepreßt«; es faßte 400 ml und wogte 291 g. Das Kalorimetergefäß wurde mit Hilfe einer, aus einem »Textolit« genannten Kunststoff angefertigten Unterlage in ein, aus rostfreiem Stahl angefertigtes Gefäß (2) eingesetzt. Der Deckel dieses Gefäßes (3) wurde mittels Schrauben befestigt; durch den Deckel führen 5 Rohre (4), die sich auch durch den Messingdeckel des äußeren Thermostats (5) fortsetzen. Mit Hilfe eines Kontaktthermometers (15) und eines elektronischen Relais konnte mittels des äußeren Thermostats die Temperatur des Wassers, in welches das Kalorimeter eintauchte, bei $25 \pm 0,003^\circ \text{C}$ gehalten werden. Im Kalorimeter wurde ein Platinwiderstandsthermometer mit einem Widerstand von 14,25 Ohm angebracht, wobei der Widerstand auf einem Helikoid aus Quarz montiert und mit einem dünnwandigen Quarzmantel umgeben wurde (6). Der aus Manganinlegierung verfertigte Heizdraht wurde in eine an ihrem einen Ende zugeschmolzene Goldkapillare bifilar eingesetzt, die Kapillare sodann um den Heizdraht zusammengedrückt und in eine Spirale gewunden (7). In das Proberohr aus Gold (8) konnte ein metallenes Proberohr mit Kältemischung eingesetzt werden, wodurch das Kalorimeter erforderlichenfalls gekühlt werden konnte. Schließlich gehört zum Kalorimeter noch der aus Platin verfertigte Propellerührer (9). Durch den Heizkörper wurde der Strom eines Akkumulators geleitet und es wurden die Zeit, die Charakteristiken des Stroms und die Temperaturerhöhung gemessen.

Mit Hilfe eines speziellen Gerätes konnte der Strom von einem Ballastwiderstand mittels eines Schalters auf den Heizdraht geschaltet bzw. rückgeschaltet werden; dies wurde durch das Ein- bzw. Ausschalten einer geeichten Stoppuhr bewirkt. Die Stromstärke betrug ungefähr 0,42 Amp. Die auf den Strom bezüglichen Daten wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02\%$ gemessen. Zu diesem Zwecke wurde ein allgemein gebräuchliches potentiometrisches Schema verwendet, das in der Literatur bereits mehrere Male beschrieben wurde, und auf dessen Einzelheiten wir hier nicht näher eingehen wollen. Es sei lediglich bemerkt, daß alle zu den Messungen verwendeten Instrumente, so die Hoch- und Niederwiderstandspotentiometer, Spannungsverteiler, usw. vor dem Gebrauch im Moskauer Institut für Meßkunde kalibriert und geeicht wurden.

Die Temperaturerhöhung wurde mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers mit einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-5}^\circ \text{C}$ gemessen. Das Thermometer war auf Grund des Schmelzpunktes des Eises, der Umwandlungstemperatur des Natriumsulfatdekahydrats ($32,384^\circ \text{C}$) und des bei einem Druck von 760 mm bestimmten Siedepunktes des Wassers kalibriert. Der Widerstand blieb mit der Zeit unverändert. Der hauptsächlich durch Strahlung bedingte Verlust wurde selbstredend durch eine entsprechende Korrektur berücksichtigt.

Als spezifische Wärme des Wassers nahmen wir den Wert von 0,9989 cal/g an (bei 25°C) [9]. Auf Grund der in Mitarbeit mit SAMOILOW und LIPILLINA durchgeführten Versuche, wurde aus der spezifischen Wärme der Lösungen (C_p) die scheinbare Wärmekapazität des aufgelösten Salzes (φc_p) für verschiedene Konzentrationen (m) berechnet:

$$\varphi c_p = \frac{c_p - 55,508 \cdot C_{p1}}{m}, \quad (1)$$

wobei 55,508 die Anzahl Mole in 1000 g Wasser angibt, und C_p die Wärmekapazität von 1 kg Lösung, C_{p1} die Wärmekapazität des reinen Wassers bedeuten. Wie zuerst RANDALL und ROSSINI [10] nachwiesen, ändern sich die Größen

φc_p linear mit der Quadratwurzel der Konzentration. In der Tat — wie dies auch aus Abb. 5 hervorgeht — gilt diese Beziehung auch für wässrige Lösungen des Caesiumjodids.

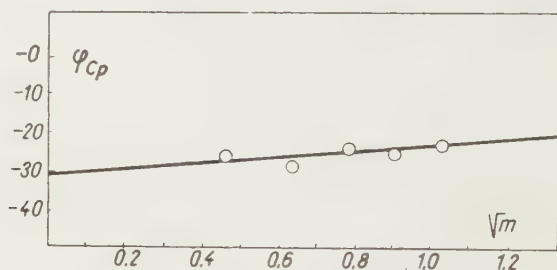


Abb. 5. Scheinbare molare Wärmekapazität wässriger Caesiumjodid-Lösungen (Ordinate) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der molaren Konzentration bei 25° C (Abszisse)

Tabelle III

Spezifische Wärmen der Lösungen von Caesiumjodid bei 25° C
(C_p in cal/Grad. g; m = molare Konzentration)

m	1,0614	0,8236	0,6306	0,4275	0,2212
C_p	0,7655	0,8085	0,8456	0,8883	0,9393

Die Gleichung der erhaltenen Geraden lautet :

$$\varphi C_p = -31,02 + 8,26 \sqrt{m} \quad (2)$$

Die Koeffizienten wurden mit Hilfe der Methoden der kleinsten Quadrate berechnet. Bei unendlicher Verdünnung wird $\sqrt{m} = 0$, somit wird aus Gleichung (2) für die Gesamtwärmekapazität der Jodid- und Caesiumionen der folgende Wert erhalten:

$$C_{p2} = \varphi C_p = -31,02 \quad (3)$$

3. Die Wärmekapazität der einzelnen Ionen in wässriger Lösung

Da $C_{p2}^{CsJ} = C_{p2}^{Cs-} + C_{p2}^{J-} = -31,02$, und da die Werte für C_{p2}^{Cs-} und C_{p2}^{J-} einander gleich sind, so folgt :

$$C_{p2}^{Cs+} = C_{p2}^{J-} = \frac{C_{p2}^{CsJ}}{2} = -15,5 \pm 0,3 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g} \cdot \text{Ion.} \quad (4)$$

Es sei bemerkt, daß wir früher [8] im adiabatischen Kalorimeter praktisch denselben Wert, nämlich $-15,8 \pm 0,5$ erhielten.

Hiernach wird es keine besondere Schwierigkeiten bereiten, auf Grund der auf die scheinbare Wärmekapazität der Salze bezüglichen Angaben der Literatur — die in unserem Laboratorium vollzogenen Forschungen mit inbegriffen — die individuellen Wärmekapazitäten anderer Ionen zu berechnen [8]. Einige dieser Werte sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Wärmekapazitäten der Ionen in wässriger Lösung, bei 25° C (cal/Grad. Grammion)

Ion :	Cs ⁺	J ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Na ⁺	Li ⁺	Ag ⁺
C _{p2} :	-15,8	-15,8	-14,4	-13,8	-15,2	-9,5	-4,3	-11,4
Ion :	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Be ⁺⁺	Co ⁺⁺		
C _{p2} :	-36,9	-39,9	-42,6	-45,6	-16,2	-38,9		
Ion :	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺					
C _{p2} :	-36,2	-34,2	-27,8					

Im Besitze der Wärmekapazitätswerte der Ionen wäre es nun angebracht, die Daten theoretisch zu deuten.

4. Einige Bemerkungen zur Theorie der Wärmekapazitäten der Ionen

Die in Frage stehenden Ionen befinden sich in einer regellosen Wärmebewegung. Alle einatomigen Teilchen besitzen bei einer gegebenen Temperatur die gleiche durchschnittliche kinetische Energie, genau wie es bei den einatomigen Gasen der Fall ist. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich indessen aus dem Umstand, daß diesmal die punktförmigen Teilchen elektrische Ladungen tragen. Zur kinetischen Energie der Wärmebewegung kommt somit noch die aus der Wechselwirkung der elektrischen Ladungen resultierende potentielle Energie hinzu, wobei eine besonders wichtige Rolle der Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Dipolen des Wassers, d. h. der Hydratationsenergie zukommt. Demnach kann die Wärmekapazität der Ionen als die Summe zweier Anteile betrachtet werden, deren einer (C_h) von der Hydratation, der andere (C_m) von der mechanischen Bewegung abhängt :

$$C_p = C_h + C_m, \quad (5)$$

wobei der Wert von C_m , wie bereits im vorstehenden daraufhingewiesen wurde, von der Anzahl der Ladungen, $f(e)$ bedingt wird :

$$C_{p2} = C_h + f(e) \quad (6)$$

Die Vorstellungen über die quasikristalline Struktur des Wassers schließen die Möglichkeit durchweg nicht aus, daß die Flüssigkeit annähernd als ein kontinuierliches (jedoch selbstredend nicht homogenes) Medium betrachtet werden kann, in welchem die Dichtemaxima in den Eckpunkten des Tetraeders konzentriert sind, während die Dichte nach dem Zwischenraum oder »leeren« Raum zwischen den Eckpunkten hin abnimmt. Wenn sich das Ion in den Punkten der maximalen Dichte aufhält, so bedeutet dies, daß es sich, infolge der Hydratation, in einem Medium von großer Dielektrizitätskonstante befindet. Der Übergang des Ions in die Zwischenräume zwischen den Knotenpunkten entspricht dagegen einer Dehydratation des Ions.

Bei niedrigen Temperaturen wiegt der hydratierte Zustand vor, d. h. die Ionen verweilen in der Zeiteinheit durchschnittlich häufiger in den Punkten

der Wasserstruktur, wo sie sich im engsten Kontakt mit dem Wasser befinden. Die Erhöhung der Temperatur wird dagegen eine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit im Gefolge haben, demgemäß werden die Ionen aus ihrer gebundenen Lage immer häufiger in die Zwischenräume gelangen, wo sie weniger hydratiert sind. In Abweichung von den Kristallhydraten oder den gesättigten Lösungen bedeutet somit die Hydratation keine starre und konstante Bindung der Ionen in Form von »komplexbildenden Ionen«, vielmehr handelt es sich hierbei um ein Gleichgewicht dynamisch-statistischer Natur. Die Bewegung der Teilchen hat unvermeidlich eine Veränderung ihres Hydratationszustandes zur Folge, und als Folge dessen muß die Wärmekapazität vor allem mit der Dynamik des Vorganges in Verbindung gebracht werden.

Die mit dem Vorgang der Hydratation eines einzelnen Ions verbundene Veränderung der freien Energie (ΔF) kann mit dem bekannten BORNSchen Ausdruck angegeben werden, der zwar zu genauen quantitativen Berechnungen nicht geeignet ist (wenigstens in den Fällen, in welchen keine genauen Werte der Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums zur Verfügung stehen), doch gibt er die Reihenfolge der einzelnen Ionen qualitativ richtig an:

$$-\Delta F = \frac{N \cdot e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} \right), \quad (7)$$

wo N die AVOGADROSche Zahl, e die Ladung des Ions und r den Radius des Ions bedeutet.

Wie aus der Thermodynamik bekannt, ist

$$C = -T \frac{d^2(\Delta F)}{dT^2} \quad (8)$$

Dies ist aber gleichzeitig gleich C_h , der Änderung der potentiellen Energie der Ionen infolge der Hydratation. Wenn wir den zweiten Differentialquotienten des Ausdrucks (7) nach der Temperatur in (8) einsetzen:

$$C_h = \frac{T}{r} \cdot \frac{Ne^2}{2} \cdot \frac{d^2 \left(1 - \frac{1}{D} \right)}{dT^2} = -\frac{e^2}{r} \cdot \frac{NT}{2} \cdot \frac{d^2 \left(\frac{1}{TD} \right)}{dT^2}$$

und berücksichtigen, daß bei einer bestimmten Temperatur für das Wasser:

$$-\frac{NT}{2D^3} \cdot \frac{d^2 D}{dT^2} = A = \text{konst.}$$

gesetzt werden kann, so resultiert:

$$C_h = A \cdot \frac{e^2}{r}, \quad (9)$$

was schließlich zu der folgenden Gleichung führt :

$$C_{p2} = A \cdot \frac{e^2}{r} + f(e) \quad (10)$$

Wir betrachteten im Obigen das Wasser als ein kontinuierliches Medium, dessen Dichte sich entsprechend der quasikristallinen Struktur ändert. Hierdurch wurde es ermöglicht, in unserer Ableitung die Gleichung von BORN anzuwenden, die das Wasser als ein kontinuierliches Dielektrikum behandelt. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß diese theoretische Analyse vollkommen gleichwertig den Überlegungen ist, in denen das Wasser als ein diskretes System behandelt wird.

In Mitarbeit mit SAMOILOW konnten wir in der Tat nachweisen [7], daß der Vorgang der Hydratation als ein Austausch der kristallin strukturierten Wassermoleküle gegen Ionen aufgefaßt werden kann. Die Ionen können infolge ihrer steten Wärmebewegung nicht nur von dem einen Knotenpunkt in den anderen wandern, wo ihnen die Koordinationszahl 4 zukommt, vielmehr können sie auch in die Zwischenräume übergehen und umgekehrt. In diesem Fall muß indessen — wie bereits aus der Einleitung vorliegender Mitteilung hervorgeht

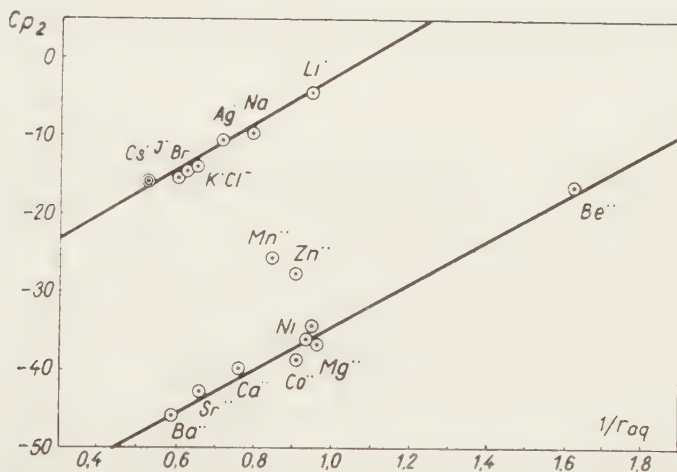


Abb. 6. Kontrolle der Gleichung (11). Auf der Ordinate sind die Wärmekapazitäten der Ionen, auf der Abszisse die reziproken Werte der Ionenradien in Wasser aufgetragen. Unter den zweiwertigen Ionen sind einige Ausnahmen vorhanden: die Zink- und Manganionen weichen in ihrem Verhalten von dem linearen Zusammenhang ab

— an Stelle der kristallographischen Radien mit denen der in Wasser gelösten Ionen gerechnet werden (r_{aq}) :

$$C_{p2} = A \cdot \left(\frac{e^2}{r_{aq}} \right) + f(e) \quad (11)$$

Für Ionen gleicher Ladung — unabhängig davon, ob es sich nun um Kationen oder Anionen handelt — kommt mit Ausnahme von r_{aq} jeder Größe auf der rechten Seite der Gleichung ein konstanter Wert zu, und demgemäß muß zwischen den Werten von C_{p2} und $1/r_{aq}$ eine lineare Relation bestehen.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, ist dies in der Tat der Fall. Die theoretischen Vorstellungen, die vorstehend über die Wärmekapazität und Solvation der Ionen angeführt wurden, werden somit durch die experimentellen Tatsachen in genügendem Maße unterstützt. Hiedurch gelang es, das Versuchsmaterial bis zu einem gewissen Grade theoretisch zu verallgemeinern und es in Form eines verhältnismäßig strikten Systems in die allgemeine Theorie der Lösungen einzureihen.

Damit könnten wir auch die, im vorangehenden kurz geschilderte Untersuchung des gegebenen Kapitels der physikalischen Chemie schließen. Ich möchte es jedoch nicht versäumen, die Aufmerksamkeit noch auf eine Regelmäßigkeit hinzulenken, die im Versuchsmaterial ziemlich weitgehend, wenn auch nicht mit überaus scharfer Genauigkeit aufgefunden und theoretisch einstweilen nicht gedeutet werden kann. Wir meinen die folgende empirische Gleichung:

$$C_{p2} = A \cdot \left(\frac{1}{r_{aq}} \right) - B \cdot e, \quad (12)$$

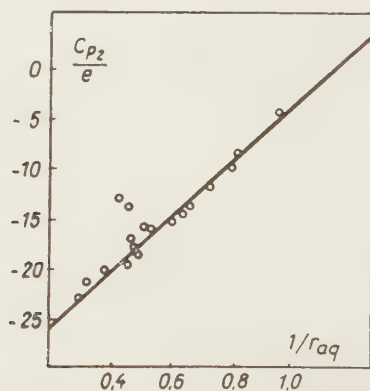


Abb. 7. Kontrolle der empirischen Gleichung (12). Auf der Ordinate sind die auf eine Ionenladung bezogenen Wärmekapazitätswerte aufgetragen. Auf der Abszisse sind die reziproken Werte der Produkte aus Ladung und Ionenradius im Wasser aufgetragen. Das Zink und Mangan bilden hier ebenfalls Ausnahmen

wo der Wert der Konstanten A von der Temperatur unabhängig und gleich 27,7, und der Wert von B gleich 31,1 ist.

Zur Kontrolle der Gleichung (12) empfiehlt es sich, beide Seiten durch e zu dividieren. Wird nun auf die Achsen eines Koordinatensystems C_p/e bzw. $1/r_{aq}$ aufgetragen, so müssen wir eine Gerade erhalten. Die die Versuchsergebnisse darstellenden Punkte (nach Tabelle IV) liegen in der Tat sehr nahe auf einer Geraden (siehe Abb. 7).

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es werden einige theoretische Annahmen erörtert, mit Hilfe deren die Wärmekapazitäten der Ionen durch die Ionenladungen und Ionenradien ausgedrückt werden können

a) auf Grund von Versuchen, die zur Bestimmung der Wärmekapazität des Caesiumjodids in wässriger Lösung bei 25° C und in dem Konzentrationsintervall 0,22—1,06 molar durchgeführt wurden,

b) und der Voraussetzung, daß in wässrigem Medium die Radien der Caesium- und Jodidionen und dementsprechend auch ihre übrigen partiellen molaren thermodynamischen Kennwerte einander gleich seien.

2. Es werden gewisse theoretische Vorstellungen über den Zusammenhang der Wärmekapazität der Ionen mit den Ionenladungen und Ionenradien entwickelt. Ausgegangen wurde dabei von der BERNAL-FOWLERschen Vorstellung über die quasikristalline tetraedrische Struktur wässriger Lösungen, und unter Berücksichtigung des zwischen der Wärmekapazität und der Hydratationsenergie bestehenden Zusammenhanges, bezüglich der Wärmekapazität der Elektrolyte ein allgemeiner theoretischer Ausdruck abgeleitet, der mit dem zur Verfügung stehenden Versuchsmaterial in befriedigender Übereinstimmung steht.

LITERATUR

1. M. HARNED, B. OWEN: *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* (New York). 1950.
2. A. F. KAPUSTINSKY, C. I. DRAKIN, B. M. JAKUSCHEWSKY: *Ж. физ. хим.* (J. Phys. Chem.) **27**, 3, 433 (1953).
3. E. LANGE, K. MISČENKO: *Z. phys. Chem. A* **149**, 1 (1930).
4. V. M. GOLDSCHMIDT: *Kristallchemie. Handwörterbuch der Naturwissenschaften*. 2. Aufl. Bd. V. (Jena). 1934.
5. O. JA. SAMOILOW: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **81**, 641 (1951).
6. J. BERNAL, C. FOWLER: *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
7. A. F. KAPUSTINSKY, O. JA. SAMOILOW: *Ж. физ. хим.* (J. phys. Chem.) **26**, 918 (1952).
8. A. F. KAPUSTINSKY, B. M. JAKUSCHEWSKY, C. I. DRAKIN: *Ж. физ. хим.* (J. phys. Chem.) **27**, 793 (1953).
9. F. ROSSINI, D. WAGMAN, W. EVANS, S. LEVIN, J. JAFFE: *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (Washington) 1952.
10. M. RANDALL, F. ROSSINI: *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 323 (1929).
11. A. KAPUSTINSKY: *Acta Physicochimica URSS*. **27**, 152 (1942).
12. Vgl. auch W. LATIMER, K. PITZER, C. SLANSKY: *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933), bzw. V. N. KONDRATEW, N. I. SOKOLOW: *Ж. физ. хим.* (J. phys. Chem.) **29**, 1265 (1955).

HEAT CAPACITY OF IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

A. F. KAPUSTINSKY

(Department of Chemistry, Academy of Sciences USSR, Moscow)

Received October 2, 1956

Summary

1. Certain theoretical presumptions are disclosed in order to determine the heat capacity of ions by their charges and ionic radii:

a) on the basis of experimental results obtained for the heat capacity of CsI at 25° in aqueous solutions of molal concentrations between 0,22 and 1,06,

b) and on the assumption that in aqueous solution the radii, and accordingly, also several partial molal thermodynamical properties of cesium and iodide ions are identical.

2. Starting from the theory of BERNAL and FOWLER on the quasicrystalline tetrahedric structure of aqueous solutions, and considering the correlation of heat capacity with hydration energy, a theoretical formula of general validity could be established for calculating the heat capacities of electrolytes. The values of heat capacities calculated from the electric charges and radii of the hydrated ions by this formula proved to be in satisfactory agreement with available experimental data.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

(Химическое Отделение Академии Наук СССР, Москва)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

В настоящем сообщении :

1. Даны системы теплоемкостей и радиусов ионов в водных растворах, исходящие из :

а) описанных здесь же опытов по определению теплоемкости иодистого цезия в воде при 25°C в диапазоне моляльных концентраций от 0,22 до 1,06 и

в) допущения о равенстве радиусов в водной среде и, соответственно, равенстве парциальных моляльных термодинамических характеристик ионов цезия и иода ;

2. Обсуждены некоторые теоретические основания описания теплоемкостей ионов в терминах зарядов и радиусов водных ионов. Исходя из представлений о структуре водных растворов как квазикристаллической тетраэдрической системы (Бернал и Фаулер) и из рассмотрения связи между теплоемкостью и энергией гидратации, выведено общее теоретическое выражение для теплоемкостей электролитов, удовлетворительно охватывающее собою имеющийся экспериментальный материал.

Prof. Dr. A. F. KAPUSTINSKY, Moskau, SSSR.

INVESTIGATIONS ON MODERN PROCESSING OF HUNGARIAN BROWN COAL TARS

A. SZILÁGYI, G. MARKÓCZY and B. RÁSKAY

(Chemical Plant Design Company, Budapest, and Research Institute of Heavy Chemical Industries,
Veszprém)

Received October 2, 1956*

In comparison to quantities produced in certain foreign countries, and with the Hungarian mineral oil production, only very little brown coal tar has been recovered in Hungary. The bulk of the production is made up by producer tar, resulting from gasification of juvenile humic brown coals. Up till now, processing was brought about in individual small plants, by batch or continuous distillation, in still pots. Under these circumstances, product quality has been inferior and the cost of production rather high.

In the near future a considerable increase in brown coal tar production can be envisaged, and the erection of a central process plant will probably take place. The first operation in brown coal processing is the distillation of raw tar. For several decades, distillation has been carried out by the petroleum industry, in pipe stills. Similar equipment was used in the high temperature coal tar industry as from 1930, and was applied abroad for brown coal tar processing from 1940 onwards. As proved by earlier experiments, Hungarian producer tars under usual plant conditions, *viz.* pressure, temperature, and contact time, generally run to coke in a short time, often even within a few hours, causing deposits in the pipe still. Distillation equipment, which was found to be suitable abroad, can therefore not be used with Hungarian producer tars, and before designing a new plant, the matter of adequate technique must be cleared.

Laboratory and plant experiments were carried out in 1954, in the Research Institute of Heavy Chemical Industries, in order to select the technique to be used. In the course of these investigations, apart from routine plant analyses, compositions of two characteristic tar types were determined, as well as the quantity of the most important compound classes in processing established by solvent extraction. Laboratory runs in an autoclave were also made to investigate the changes in the tar sample due to temperature effects. Finally, based on the results of laboratory experiments, plant distillation runs were brought about in the pipe still equipment generally used for processing coal tars at the Budapest Gas and Coke Works.

* Paper presented at the 2nd Congress of Hungarian Chemists, Budapest, November 18, 1955.

The above experiments will be disclosed in this paper. Unfortunately, in 1954 neither the time nor money and manpower at our disposal were adequate enough to go into this matter as thoroughly as had been intended.

Producer tars made in Hungary can be classified into two main groups, *viz.* the first type, representing smaller amounts, is the low temperature carbonization tar produced in Dorog, by processing strongly liptobiolitised Eocene brown coal. This is called with respect to Forna coal, a name applied in the Dorog coal basin to a strongly liptobiolitised Eocene brown coal, Forna tar, and type two, producer tar obtained by the gasification of a juvenile humic brown coal. There is a considerable difference between the qualities of these two tars. The low temperature carbonization tar is paraffinic in character and its composition is similar to that of the brown coal tar of Middle Germany. The producer tars show high asphalt and acidic oil contents, as compared to the last type, although there are substantial differences in quality among themselves due to the differences in the utilised coal quality, plant operation and equipment.

Characteristic data of the two tar types

	Low temp. carb. (Forna) tar	Óbuda producer tar
Density at 20° C	0,9657	1,0367
Refractive index	1,537	1,675
Viscosity, 50° C, cP.	14,90	740,2
70° C, cP.	7,21	71,1
Distilled %, up to 350° C	46,0	42,6
Elementary composition, C%	82,18	82,6
H%	10,86	10,10
N%	1,32	1,41
S%	1,70	1,45
Total NaOH soluble, % by vol.	13,4	34,8
Polymerizable acidic compounds % by wt.	5,40	20,8
Phenols and carboxylic acids, % by wt.	5,02	17,35
Paraffin (with acetone), % by wt.	23,47	6,0
Bases, % by wt.	1,11	0,44
Asphaltic materials, % by wt.	1,31	14,42
Conradson number	1,60	6,11

The data covering producer tar show considerable differences to tars from the gasification of younger coals, especially as regards asphalt and NaOH soluble contents. With a few producer tars, the quantity of NaOH soluble compounds even exceeds 50%.

On the basis of plant processing, as well as literature data, polymerizable acidic oils and asphaltic materials seem to be responsible, in the first place, for decomposition involved in coking during distillation between 350° C—450° C. The behaviour of straight and branched chain paraffins, as well as that of the members of the phenol series are known in this temperature range to a certain extent: it is at least clear that these compounds do not show considerable coking.

Laboratory experiments

In order to remove the thermolabile groups of compounds before processing, the raw tar was treated with various chemicals, such as sulphuric acid, hydrochloric acid, HCl gas, ferric chloride, Fuller's earth, gaseous ammonia. The quantities of chemicals required and those of removed substances were measured, and the sharpness of separation was also investigated. It has been proved by laboratory experiments that this method is only practicable with low temperature carbonization tars, containing small quantities of asphaltic materials and polymerizable NaOH-soluble compounds. With Forna tars, upon addition of 2—3% concentrated sulphuric acid at 70—80° C, after allowing to settle for a few hours, 8—10% of resinous material could be separated. The benzene insoluble and asphalt content of the pretreated tar considerably decreased, and the initial coking temperature also increased by 20—30° C, as it can be seen from the following.

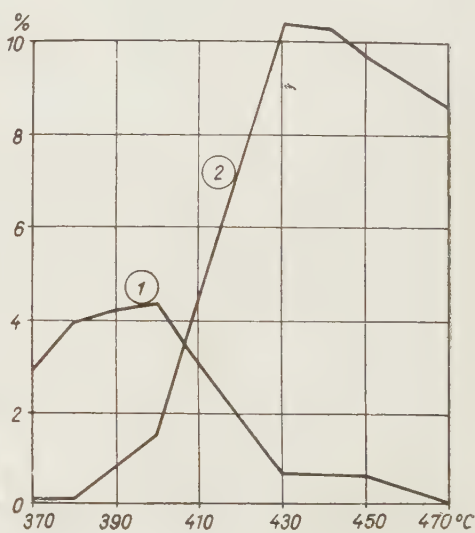
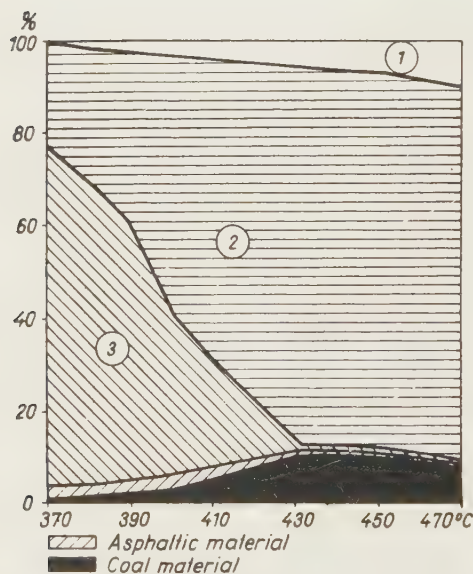
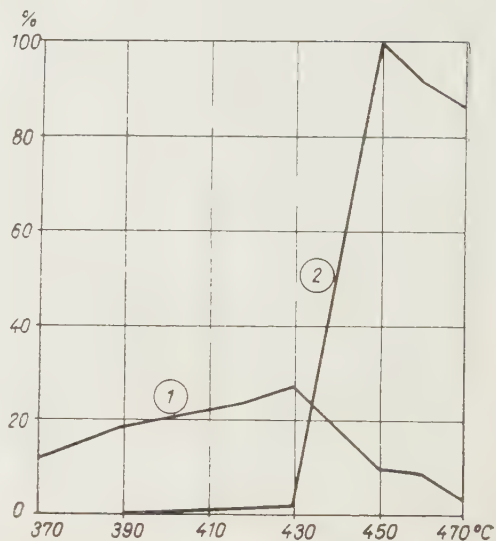
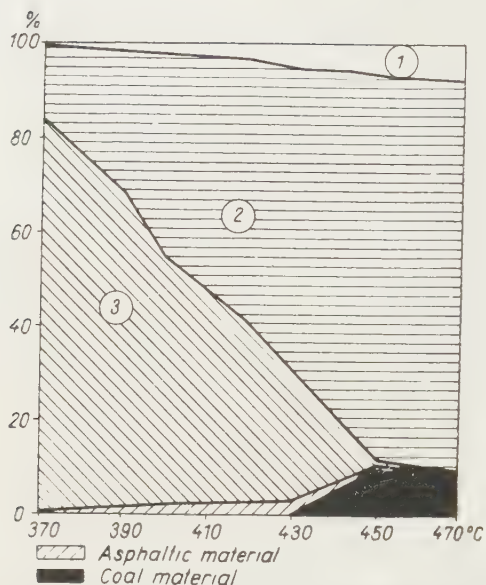
In the case of producer tars, neither the sulphuric acid treatment, nor treatment with any other chemical seemed to be practicable on a commercial scale. The quantity of acid sludge deposited was too large to be allowable as a loss of material in the course of plant processing, and on the other hand, the acid sludge could not be adequately separated from the remaining part of the tar. On the basis of the results of laboratory experiments, the pretreatment was therefore not carried out on a commercial scale.

In order to investigate the changes taking place in brown coal tar due to the action of heat, experiments were brought about in an autoclave. It is known that the most important factors in cracking reactions are temperature, pressure, and contact time. Under the given circumstances only the temperature could be altered. Care was of course taken that the two other parameters should not change in the test runs. Although experimental conditions considerably differed from those prevailing in plant distillation, a certain relative comparison of the behaviour of individual tar types at various temperatures was nevertheless made possible.

In the experiments, 1 kg of tar was weighed into a 1,5 liter still pot, which was heated to the test temperature by external heating as quickly as possible, and maintained at the same temperature for 20 minutes. Controlled by the valve fixed on the autoclave, so much oil vapour was introduced, that the pressure should not exceed 4 atmospheres. Upon completion of the test, the quantities of the material remaining in the autoclave, the condensed substance in the cooler, and the quantity of the collected gas were measured, and some characteristic features of the product were determined by analysis.

Experimental results are shown in the diagrams (Figures 1—6). Three runs were carried out, *viz.* with untreated low temperature carbonization tar, with low temperature carbonization tar pretreated by concentrated sulphuric acid, and with producer tar. The diagrams contain the quantities of produced gas, oil distillate, and residuum in the still as a function of temperature, as well as the asphalt and coal material content of the residuum, determined by analysis and calculated for tar (difference between precipitation naphtha insoluble and benzene solubles, respectively benzene insoluble quantity). The latter two data were also shown separately, in a larger scale.

The here undernoted conclusions may be drawn from the experimental results.



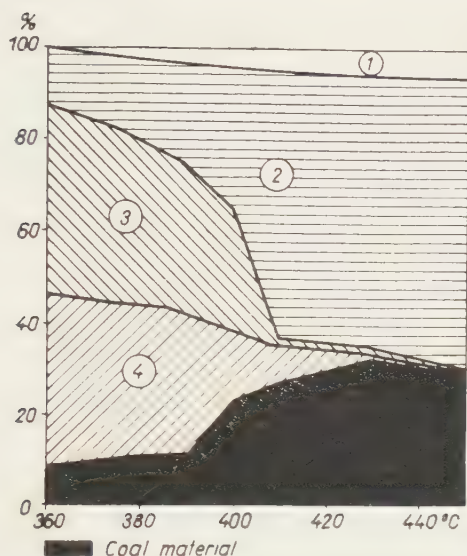


Fig. 5. Material distribution of cracking experiments with producer tar
(1) Gas, (2) Oil distillate, (3) Oily residuum, (4) Asphaltic material

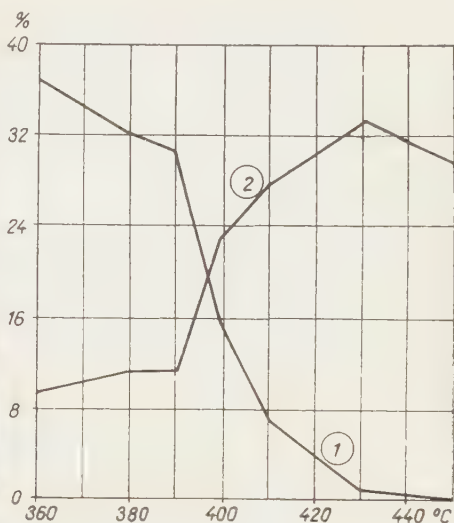


Fig. 6. Variation of content of coal and asphaltic material in producer tar as a function of temperature
(1) Asphaltic material, (2) Coal material

In all three test runs, the gas quantities continuously increase with temperature, and there are no such breaks in the curve as could be considered the starting point for coking.

The variation of asphalt content and coal material quantity with temperature seems to be more remarkable in this connection. No coking at all was experienced up to 430° with pretreated tars. As from this temperature up to 450°, the coking tendency strongly increased, whereupon it again decreased, in all probability owing to further carbonization of benzene insoluble, semi-coke like material. The quantity of the asphaltic materials insoluble in precipitation naphtha continuously increases up to 430°, and decreases as from this temperature.

It is altogether different with low temperature carbonisation tars. Coking starts at 380°, and is not substantial up to 400°, when it rapidly increases up to 430°; at higher temperatures it again decreases. The quantity of asphaltic materials increases up to 400°, to decrease rapidly at the range of 400°—430°. The decrease becomes slow at temperatures exceeding 430°, and the amount of the substances is practically negligible at 470°.

Breaks in the curves of softening point and flow point with both tars, indicate starting of considerable coking.

In the case of producer tars, these processes start at lower temperatures. This is proved by the fact that the asphalt content of raw tar (14.42%) is increased to 36.3% at 360°, with a naphtha insoluble coal material content

of 9,4%. The asphaltic material content decreases to a small extent up to 390°, the decrease becomes rapid as from this temperature, the asphaltic material amounts to 7,5% and 1,16% at 410° and 430°, respectively. It practically disappears at 450°. Coking process begins vigorously at 390°, and the residuum is almost completely coked at 430°. In plant practice, however, even 9% naphtha insoluble is inadmissible, because the binding capacity of the pitch is deteriorated. Distillation temperatures must therefore be kept under 360°.

It was originally intended to investigate in laboratory experiments under similar conditions the behaviour of individual compound classes, separated by solvents from raw tar. These runs, however, could not be carried out.

Plant experiments

Plant experiments were effected in the Óbuda tar distillation unit of the Gas and Coke Works of Budapest, where the existing pipe still equipment and a continuous operation still pot were transformed in such a way, that the hot bottom product of the evaporation column leaving the pipe still was introduced by a reciprocating pump into the pitch bed of the still pot, put into operation previously. By means of external heating, as well as by regulating the quantity of superheated steam introduced into the pitch bed, pitch of suitable softening point is produced from the still residuum (Fig. 7).

Characteristic features of the pipe still are :

Output 2 cu. meter/hr
Pipe diameter 36/20 mm
Flow velocity approx. 2 meter/sec.

Plant experiments were carried out with both the low temperature carbonization tar and the producer tar. Round 153 tons of low temperature carbonization tar and 160 tons of producer tar were processed. In these plant experiments, the more important task seemed to be the processing of producer tars, since processing of the low temperature carbonization tar may be carried out smoothly, according to experiments abroad and plant experiments made in the same pipe still of the Gas Works by the authors of the present paper in 1950. In the latter runs, the substance heated in the pipe still was directly introduced into the fractionation column, no primary column being inserted. This arrangement seems to be more advantageous with low temperature carbonization tars, since heavy paraffins might condense in the primary column, and no distillation can be carried out from the residuum without coking in the still pot either. This is the reason that whereas in plant experiments in 1950 at an outlet temperature of 400° with an oil yield of round 89%, the distillate tar could be evaporated up to 7,7% pitch residuum, in the present experiments at 395–400° pipe still outlet temperature more than 50% residuum and only round 45% oil distillate was recovered from the primary column. These data correspond to a pipe still outlet temperature of 330° in the experiments of 1950.

In the course of the distillations of low temperature carbonization tars which are paraffinic in character, the application of a two-stage equipment and primary column is not only superfluous, but it is disadvantageous, and pipe still distillation can be carried out up to a pipe still outlet temperature not exceeding 400°, in an equipment similar to that of the Gas Works.

With producer tars containing large quantities of asphaltic material and polymerizable acidic compounds, however, this method would not be successful. It was proved by earlier experiments that within a few hours' operation work

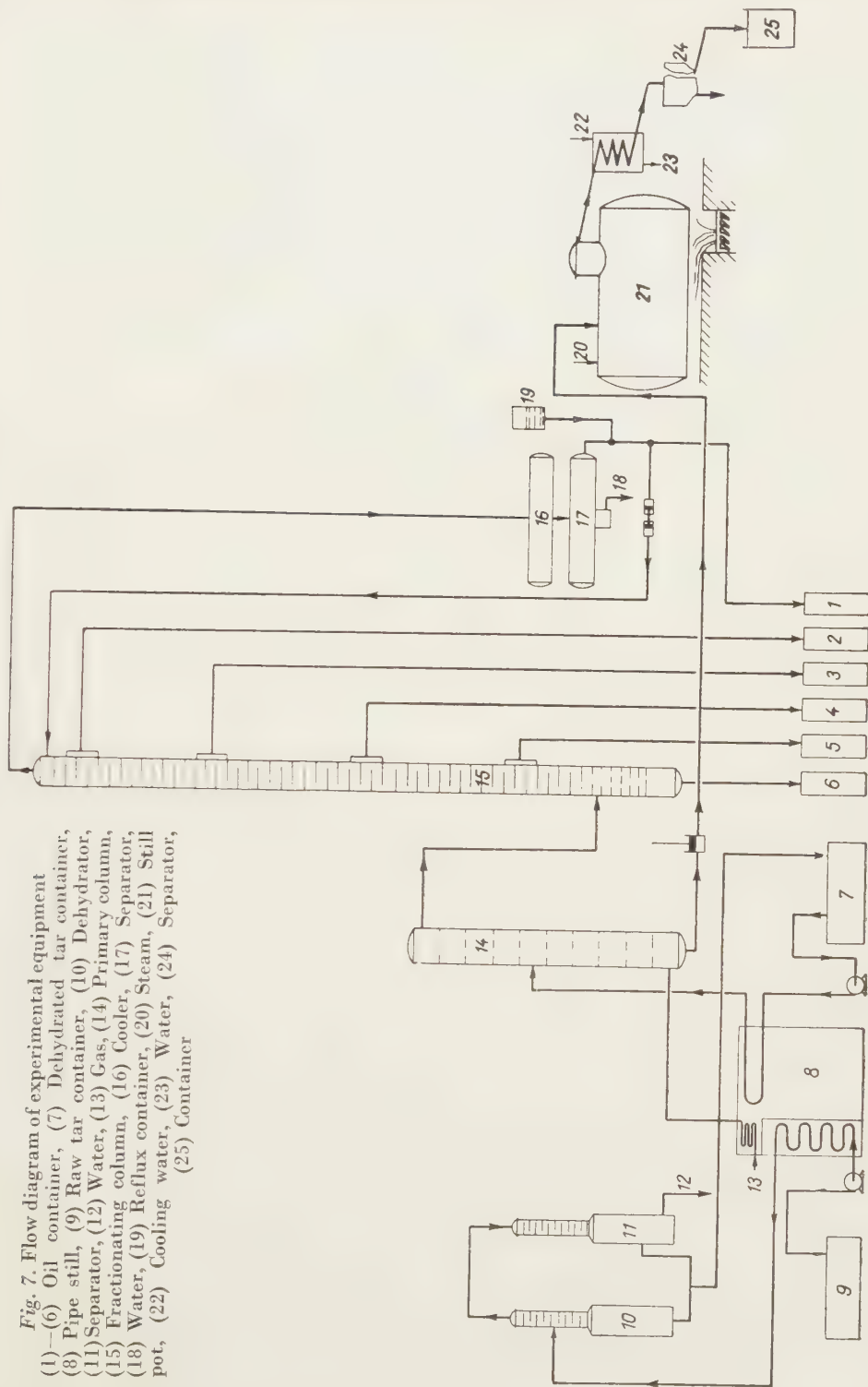


Fig. 7. Flow diagram of experimental equipment

- (1) — (6) Oil container, (7) Dehydrated tar container, (8) Pipe still, (9) Raw tar container, (10) Dehydrator, (11) Separator, (12) Water, (13) Gas, (14) Primary column, (15) Fractionating column, (16) Cooler, (17) Separator, (18) Water, (19) Reflux container, (20) Steam, (21) Still pot, (22) Cooling water, (23) Water, (24) Separator, (25) Container

had to be stopped owing to coking of the pipes and even of the lower part of the column. This is also shown by laboratory experiments. Plant experiments brought about in 1954 in the above equipment, however, proved that these tars can also be processed in pipe stills, if the tar is heated to temperatures lower than the decomposition temperature of the thermolabile materials, and the oily residuum separated in the primary column is processed in the continuous still pot to give a pitch of the required softening point. The temperature in still pot distillations being lower, less severe conditions may be ensured, in order to promote, instead of coking, the polymerization and condensation reactions, favourably influencing pitch qualities. The outlet temperature of the tar was kept at 340° C in these experiments. The pitch withdrawn from the primary column was further distilled in the continuous still pot previously put into operation, by means of external heating and introduction of superheated steam.

Production data of plant experiments are given below. In the column to the extreme right, distillation averages from Dorog and from the Gas Works pot still are shown. Before completion of the experiments, raising of the pipe still outlet temperature to 360° C was attempted. A continuous increase in pressure as from normal operation pressure of 20 atm to a pressure exceeding 40 atm was experienced, indicating initial coking of the pipes, this being in total agreement to laboratory results.

Tar distillation results obtained in plant experiments

	Pipe still dist.	Still pot dist. referred to		Total	Contin. still pot distill.
		residuum	tar		
<i>Low temp. carb. tar</i>					(Dorog)
Oil dist., %	41,3	46,8	26,0	67,30	40,1
Pitch, resp. residuum, %	55,5	52,8	29,3	29,3	58,0
Loss, %	3,2	0,4	0,2	3,4	1,9
<i>Producer tar</i>					(Óbuda)
Oil dist., %	24,2	25,3	18,7	42,9	38,0
Pitch, resp. residuum, %	73,9	72,5	55,6	53,6	59,0
Loss, %	1,9	2,2	1,6	3,5	3,0

SUMMARY

Laboratory and plant experiments were carried out to achieve processing of the two types of brown coal tars recovered in Hungary, in up-to-date distillation equipment. Of the two tar types, the low temperature carbonization tar is strongly paraffinic in character, and only contains small amounts of asphaltic and caustic soluble materials. On the contrary, the producer tar, obtained in larger quantities, contains extraordinarily large amounts of asphaltic and caustic soluble materials. Up till now the latter tar type has not been successfully processed in pipe still equipment, due to the extreme coking taking place even at relatively low temperatures.

The possibility of removing the group compounds responsible for coking prior to processing was investigated in laboratory experiments. This however does not seem practicable on a commercial scale, owing to technical difficulties and especially to economic considerations.

Behaviour of the tars during heating, especially that of tars with high asphalt content, was investigated in laboratory experiments, and the temperature range was established, where coking can be experienced to a large extent.

The possibility of large scale processing also in pipe still equipment was proved in plant experiments on the basis of laboratory experiments in such a way, that the tar in the pipe still was only heated to temperatures below coking, and the soft pitch processed in the continuous still pot to obtain a product of the required softening point.

Results of laboratory and plant experiments are disclosed in this paper.

VERSUCHE ÜBER DIE ZEITGEMÄßE AUFARBEITUNG DER UNGARISCHEN BRAUNKOHLENTEERE

A. SZILÁGYI, G. MARKÓCZY und B. RÁSKAY

(Projektierungsbureau für chemische Industrie, Budapest und Forschungsinstitut für die chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen 2. Oktober 1956

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wurden Laboratoriums- und Betriebsversuche über die Aufarbeitung der in Ungarn erzeugten zwei Braunkohlenteer-Typen in zeitgemäßen Destillationseinrichtungen unternommen. Der Tieftemperaturteer, einer der beiden Teertypen, besitzt einen ausgeprägten Paraffin-Charakter und enthält nur wenig Asphaltstoffe und in Lauge lösliche Bestandteile. Der in größeren Mengen anfallende Generatorteer ist hingegen durch seinen äußerst hohen Asphalt- und laugelöslichen-Gehalt charakterisiert. Diese letztere Teerart konnte in den bisher üblichen Rohrofen-Destillationsanlagen wegen der, bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eintreten- den, starken Koksabscheidung nicht verarbeitet werden.

Es wurde im Rahmen von Laboratoriumsversuchen untersucht, ob sich die koks bildenden Verbindungsgruppen vor der Verarbeitung nicht entfernen ließen, doch zeigte sich dieses Vorgehen wegen technologischer Schwierigkeiten, und besonders wirtschaftlicher Überlegungen halber für den Großbetrieb ungangbar.

Im Laboratorium wurde das Verhalten der Teere, und besonders jener mit hohem Asphaltgehalt, während thermischer Behandlung ebenfalls untersucht, und jene Temperaturzone bestimmt, bei welcher eine starke Verkokung zu beobachten war.

Auf Grund der Laboratoriumsversuche konnte auch durch Betriebsversuche bestätigt werden, daß der Teer auch fabrikmäßig im Rohrofen aufgearbeitet werden kann, wenn er dort bloß bis zu einer Temperatur erwärmt wird, bei welcher noch keine Koksabscheidung stattfindet. Das Weichpech wurde mittels kontinuierlicher Blasendestillation bis zu einem Pech von erwünschtem Erweichungspunkt verarbeitet.

In der Mitteilung wird über die Ergebnisse der Laboratoriums- und Betriebsversuche berichtet.

ОПЫТЫ ПО СОВРЕМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО БУРОУГОЛЬНОГО ДЕГТЯ

А. СИЛАДЬИ, Г. МАРКОЦИ и Б. РАШКАЙ

(Предприятие по проектированию химических заводов, г. Будапешт и Химико-технологический исследовательский институт, г. Веспрем)

Поступило 2 октября 1956 г.

Р е з ю м е

Авторы провели лабораторные и заводские опыты в связи с обработкой в современном перегонном оборудовании добываемых в Венгрии двух различных типов бурого угольного дегтя. Из двух типов дегтя нижекипящий обладает сильным парафинным характером, и содержит мало асфальтовых и растворяющихся в щелочи веществ. Генераторный деготь, производимый в большом количестве, отличается от предыдущего очень

высоким содержанием асфальтовых и растворяющихся в щелочи веществ. Этот последний тип дегтя до сих пор не поддавался обработке в перегоночном оборудовании с трубчатой печью из-за значительного выделения кокса, появляющегося уже при относительно низкой температуре.

В лабораторных опытах авторы изучали возможность устранения перед обработкой групп соединений, вызывающих образование кокса, однако оказывается, что вследствие технических трудностей, и особенно из-за экономических соображений это нельзя осуществить в производственном масштабе.

Аналогично, тоже в лабораторных опытах изучали авторы поведение дегтя — в особенности дегтя с высоким содержанием асфальта — в процессе нагревания и определили температурную зону, в которой наблюдалось значительное коксование.

На основании лабораторных опытов авторы в производственных опытах подтвердили возможность производственной обработки и в оборудовании с трубчатой печью таким образом, что деготь нагревается в трубчатой печи только до температуры ниже выделения кокса, а мягкий деготь затем обрабатывается в дистилляционном кубе постоянного действия до продукта требуемой температуры. В работе приводятся результаты лабораторных и производственных опытов.

Antal SZILÁGYI, Budapest, IX. Szamuelyi utca 30.

Guidó MARKÓCZY

Béla RÁSKAY

} Veszprém, Wartha Vince u. 1.

NEUE ORGANISCH-CHEMISCHE BESTIMMUNGSMETHODEN UND IHRE BEDEUTUNG BEI DER PRÄPARATIVEN ARBEIT, II.

G. TOKÁR, GY. GÁL und I. SIMONYI

(Vereinigte Arznei- und Nahrungsmittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956.*

Zur Bestimmung des organisch gebundenen Halogens benötigten wir eine schnelle und einfache Methode, mit welcher das Halogen unmittelbar ohne Isolierung des Produktes aus einem dem Reaktionsgemisch entnommenen Muster ermittelt werden kann.

Wir fanden, daß in organischen Verbindungen, welche in verschiedenen Bindungen Halogen enthalten, das letztere in der gleichzeitigen Anwesenheit von nascentem Wasserstoff und von einem aktiven Wasserstoffkatalysator quantitativ gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann.

Dem Zwecke am besten entsprechend war ein Raney-Nickel mit einem Aluminiumgehalt von 3—5%, aus dem sich in alkalischem Medium Wasserstoff bildet. Das Nickel spielt gleichzeitig auch die Rolle eines wasserstoffübertragenden Katalysators. In einem sauren Medium eignet sich hingegen als Sauerstoffüberträger die Palladium-Knochenkohle und als Wasserstoffentwickler das Zink am besten. Es konnte festgestellt werden, daß mit einem ganz aluminiumfreien Raney-Nickel in alkalischem Medium kein organisch gebundenes Halogen abgespalten werden kann.

Die katalytische Wirkung ist bei einer Nickel-Aluminiumlegierung, deren Nickel-Oberfläche nur ungenügend aktiviert ist, noch geringfügig, die reduktive Enthalogenisierung vollzieht sich nur unvollständig.

In Gegenwart von Zinkstaub oder einer Devarda-Legierung in alkalischer oder saurer Lösung konnten die Halogenverbindungen nur in gewissen Fällen enthalogenisiert werden und die gefundenen und berechneten Werte wichen meistens stark voneinander ab. Bei Halogenverbindungen, die in Gegenwart von Palladium oder eines Raney-Nickelkatalysators hydriert wurden, konnte in den meisten Fällen keine quantitative Enthalogenisierung beobachtet werden.

Es ergibt sich aus dem Vorangehenden, daß, falls eine quantitative Enthalogenisierung vor sich gehen soll, nascenter Wasserstoff und ein wasserstoffübertragender Katalysator gleichzeitig anwesend sein müssen.

* Vorgetragen am II. Kongreß Ungarischer Chemiker (Budapest, 20. November 1955).

Die Methode kann praktisch einfach durchgeführt werden: die Substanz wird in einen Kolben eingewogen und in Wasser, Äthyl- oder Propylalkohol, oder in anderen halogenfreien Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemischen gelöst. Wird die Prüfung in alkalischem Medium vorgenommen, so stellt man die Laugenkonzentration auf 1,2% ein. Danach fügt man etwas Raney-Nickelkatalysator hinzu, setzt einen Rücklaufkühler auf, und kocht 30—60 Minuten lang.

Das lose gebundene Halogen wird im allgemeinen binnen 15—20 Minuten quantitativ abgespaltet. Nach beendetem Kochen wird die Lösung vom Katalysator abfiltriert, mit Salpetersäure angesäuert und das ionisierte Halogen nach VOLLHARD gemessen.

Organische Halogenverbindungen, die sich in alkalischer Lösung stark verfärben oder verharzen, werden zweckmäßig in saurer Lösung enthalogenisiert. Dabei geht man wie oben angegeben vor, jedoch mit dem Unterschied, daß als Katalysator Knochenkohle und zum Entwickeln des Wasserstoffes granuliertes Zink herangezogen wird.

Die Bestimmung ist auch bei 0.02 n und 0.01 n Konzentrationen gut brauchbar.

Die einfache und schnelle Durchführbarkeit des Verfahrens sowie die Tatsache, daß sich sowohl in wässriger, wie auch in jeglicher halogenfreier Lösung genaue Resultate ergeben, besitzt den bisher bekannten und in der Praxis gebräuchlichen Halogenbestimmungsmethoden gegenüber große Vorteile.

Das Verfahren gestattet, ohne das oft mühselige Isolieren des zu prüfenden Stoffes, das Halogen in einem, dem Reaktionsgemisch unmittelbar entnommenen Muster zu bestimmen. Diese Tatsache ist bei Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit oder bei der Anpassung einer Produktion an Betriebsbedingungen von Bedeutung.

Bei Halogenisierungen im Laboratorium und im Betrieb verursacht die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Endpunktes einer Reaktion oft Schwierigkeiten. Die mittels Gewichtszunahme erfaßten Endpunkte sind ungenau, die Prüfung ist schwer durchführbar, wie es zum Beispiel bei der Herstellung von Monochloressigsäure, α -Monochlorhydrin, 1-3-Dichlorhydrin, Chlorbenzol usw. der Fall ist.

Das Messen der Siedepunktänderung ergibt ebenfalls nur annähernde Resultate (z. B. bei der Herstellung von Benzylchlorid und Benzalchlorid). Durch Anwendung des geschilderten Verfahrens gelang es auch in solchen Fällen gute Ergebnisse zu erzielen.

Die schonenden Umstände der reduktiven Enthalogenisierung gewährleisten, daß die geprüfte Verbindung in den meisten Fällen — naturgemäß mit Wasserstoff anstelle des Halogens bzw. mit reduzierten Gruppen, falls reduzierbare Gruppen vorhanden waren — aus der Lösung gewonnen werden, oder in letzterer weiter geprüft werden kann.

Es wurden mit dieser Methode zahlreiche organische Halogenverbindungen wie z. B. Äthyljodid, Chloroform, Monochlorbenzol, DDT, HCH, p-Chlorphenol, Chloramphenicol usw. untersucht.

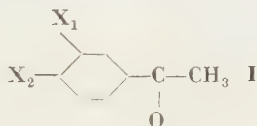
Es sei hierzu noch bemerkt, daß durch oben angegebene Methode aus dem Chloroform nur zwei Chloratome abgespalten werden können, da das Methylchlorid, das bei der Reaktion entsteht, bei Zimmertemperatur sich als Gas verflüchtigt.

Das hier geschilderte Verfahren ist nicht nur für analytische Zwecke geeignet, es läßt sich vielmehr auch in präparativem Maßstabe, zur Enthalo-genisierung organischer Halogenverbindungen anwenden. Es soll hier jedoch nicht näher auf die präparative Brauchbarkeit der Methode eingegangen werden.

Die synthetische Herstellung der biologisch wirksamen Aminoalkohole geschieht meistens durch Reduktion des entsprechenden Aminoketons.

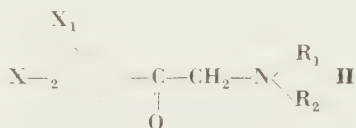
Nach früheren Beobachtungen reduzieren die Aryl- ω -aminoalkylketone das Fehlingreagens.

Ketons des Typs



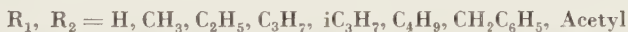
reagieren mit der Fehlinglösung nicht.

Wenn wir am CH_3 Radikal ein Wasserstoffatom mit einer Amingruppe ersetzen, erhielten wir die Aryl- ω -aminoketone vom Typ :



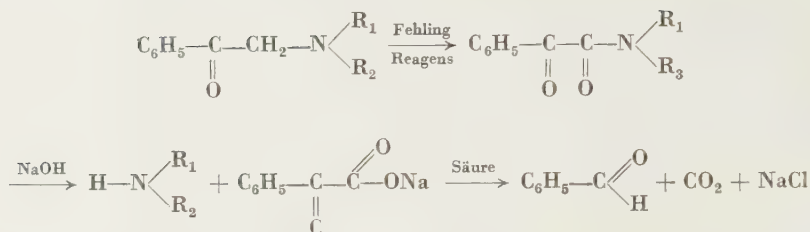
die fähig sind, Cu_2O aus der Fehlinglösung auszuscheiden.

Die wichtigsten Substituenten von I und II sind folgende :



Es wurde festgestellt, daß beim Kochen des Aminoketons mit Fehlingscher Lösung ein Amin aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann. Beim Kochen mit einer wäßrigen Laugenlösung konnte keine Bildung von Ammoniak oder Amin beobachtet werden.

Das Fehlingreagens bewirkt an der Methylengruppe, die sich neben der Carbonylgruppe befindet, eine oxydative Hydrolyse. Letztere verläuft in folgender Weise :



Die Bildung des Amins vollzieht sich quantitativ, die Reaktion ist daher zur schnellen und quantitativen Bestimmung von Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel geeignet.

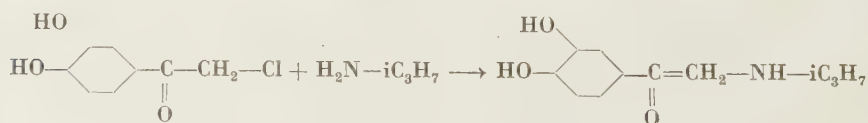
Es schien auch naheliegend zu prüfen, auf welche Weise das ausgeschiedene Kupfer(I)oxyd zweckmäßig gemessen werden könnte. Die so erhaltenen Ergebnisse waren jedoch nicht befriedigend und konnten nicht reproduziert werden. Die Untersuchung des Niederschlages ergab, daß es sich hier nicht um reines Kupfer(I)oxyd handelt, sondern um ein Gemisch, das in jeweils wechselndem Verhältnis Cu und Cu₂O enthält.

Zur Gehaltsbestimmung der Aryl- ω -aminoketone war keine andere Methode als die KJELDAHLSche bekannt. Diese Methode ist jedoch nicht dazu geeignet, die Bildung der Aryl- ω -aminoketone zu untersuchen. Sie kann aber zur Bestimmung der nebeneinander vorliegenden Aminoalkohole und Aminoketone ebenfalls nicht herangezogen werden, da sie den Stickstoffgehalt beider Verbindungen, nicht aber den Unterschied zwischen ihnen liefert.

Beim Verkochen der aus Aryl- ω -aminoalkylketone gebildeten Aminoalkohole konnte weder Ammoniak noch Aminbildung beobachtet werden.

Die Bestimmung läßt sich am zweckmäßigsten in dem Destillierapparat nach SCHULEK und VASTACH ausführen. In den Destillierkolben des Apparates wird ein Gemisch der Fehlinglösungen I und II eingewogen und während des Kochens die zu untersuchende Aminoketonlösung tropfenweise hinzugefügt. Das freiwerdende und überdestillierende Amin wird in einer Säure von bekanntem Titer aufgefangen. Durch Zurücktitrieren des Säureüberschusses wird die Menge des entstandenen Amins gemessen. Letzteres ist dem untersuchten Aminoketon äquivalent.

Die Geschwindigkeit und die optimalen Bedingungen der Reaktion wurden beim Studieren der Bildung von Aminoketonen durch die Methode in folgender Weise untersucht: bei der Herstellung von 3,4-Dioxy- ω -isopropyl-aminoacetophenon reagierten Chloracetopyrochatechin und Isopropylamin:



Die Menge des entstandenen Aminoketons konnte in der Weise gemessen werden, daß ein Muster aus dem Reaktionsgemisch in den Apparat eingewogen wurde. Zuerst wurde derjenige Teil des Amins abgetrieben, der an der Reaktion nicht teilgenommen hatte. Letzterer wurde gemessen, der Lösung vereinigt Fehlingreagens zugefügt und die Menge des entstandenen Aryl- ω -aminoalkylketons ermittelt.

Die Reduktion der Amine von geschildertem Typus konnte durch die Methode ebenfalls gut verfolgt werden.

Die Geschwindigkeit und der Endpunkt der katalytischen Reduktion konnte aus der Menge des aufgenommenen Wasserstoffgases leicht berechnet werden. Diese Berechnungen ergaben beim Hydrieren größerer Mengen nur annähernde Ergebnisse, da Mangelhaftigkeit der Ventile, Undichtigkeiten der Apparatur usw. die Messungen beeinträchtigen können. Die Reduktion kann leicht als beendet erachtet werden, wenn die aufgenommene Menge des Wasserstoffes dem berechneten Werte nahe liegt.

Sind einige Prozente unreduzierter Substanz zugegen, mag die Gewinnung des entstandenen Produktes in reiner Form oft eine umständliche und schwer durchzuführende Aufgabe darstellen.

Es konnte festgestellt werden, daß das 3,4-Dioxy- ω -isopropylaminoacetophenon bei atmosphärischem Druck nicht mengenmäßig reduziert werden kann. Die Ursache der schweren Kristallisierbarkeit des entstandenen Aminoalkohols ist in der Anwesenheit des verunreinigenden Aminoketons zu suchen.

Die Prüfungen wurden bei allen denjenigen Aryl- ω -aminoalkylketonen durchgeführt, die hinsichtlich der Herstellung von biologisch wirksamen Aminoalkoholen dieser Reihe eine Bedeutung haben. Die Ergebnisse waren in sämtlichen Fällen zufriedenstellend. Die Fehlergrenze der Prüfung beträgt 0,4—0,5%.

Die Ketoncarbonsäuren, die sich infolge der Einwirkung des Fehlingreagens gebildet hatten, wurden beim Ansäuern des Reaktionsgemisches decarboxyliert, diese Tatsache war an der lebhaften Bildung von Kohlensäure zu erkennen. Die auf solche Weise gebildeten Benzaldehydderivate wurden in Form ihrer 2-4-Dinitrophenylhydrazine identifiziert.

Die hier geschilderte Methode konnte, außer in den erwähnten Fällen auch bei unseren anderen präparativen Prüfungen gut angewendet werden.

In unseren vorangehenden Mitteilungen wurde bereits über die Rolle der Halogenaluminiumalkoholate im Zusammenhang mit der MEERWEIN—PONDORF—VERLEY-Reduktion berichtet. Es schien lohnend, die Rolle, welche die Aluminiumhalogenate bei der OPPENAUERSchen Reduktion spielen, zu prüfen. Bei diesen Untersuchungen waren die Messung der Konversion und der Reaktionsgeschwindigkeit von großer Wichtigkeit. Wir wünschten nämlich festzustellen, ob sich die Reaktion in Anwesenheit von Aluminiumhalogenaten schneller und mit höherer Konversion abspiele.

Im Besitze der Methode ist es möglich — falls ein zutreffender Aminoalkohol als Modellverbindung herangezogen wird, das im Laufe der Oxidation entstandene Aminoketon durch eine oxydative Hydrolyse unmittelbar im Reaktionsgemisch zu ermitteln. Unsere Voraussetzung wurde durch die Versuche bestätigt.

Die Rolle, die das Halogenaluminiumalkoholat bei der OPPENAUERSchen Oxydation spielt, soll an anderer Stelle ausführlich erörtert werden.

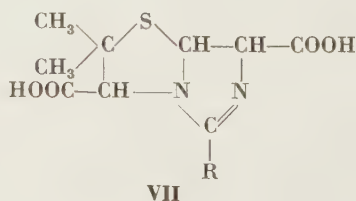
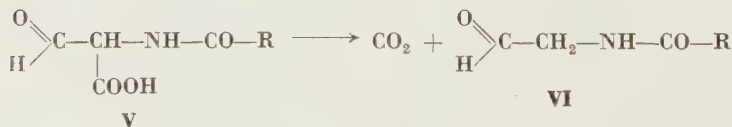
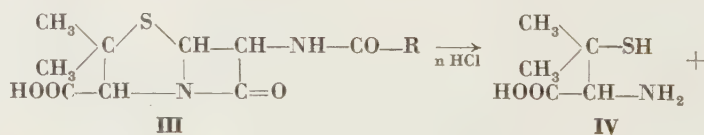
Unsere, bei den Aryl- ω -aminoalkylketonen angewandte Methode versuchten wir auch auf Penicillin zu übertragen. Den Grund bot hierzu die strukturelle Ähnlichkeit, die zwischen der bei der Zersetzung vom β -Laktamanteil des Penicillinmoleküls entstehenden Penaldinsäure bzw. dem Penilloaldehyd und der Aminoalkylketon tragenden Seitenkette besteht.

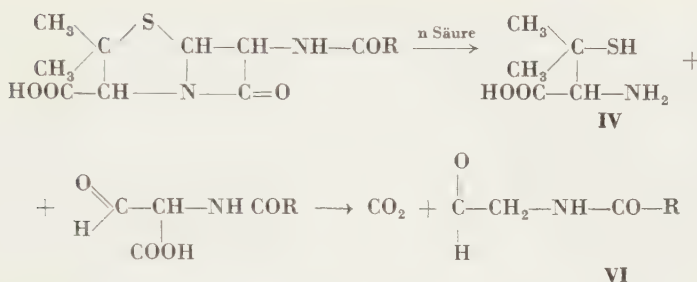
Die Versuche erwiesen, daß auch das Penicillin das Fehlingreagens unter Ammoniakentwicklung reduziert. Beim Verkochen des Penicillins mit einer Laugenlösung, welche dieselbe Konzentration besitzt, wie die Lauge, die bei der Oxydation mit dem Fehlingschen Reagens gebraucht wurde, konnte auch keine Ammoniakbildung beobachtet werden.

Unsere Versuche wurden mit einem G-Penicillin durchgeführt, es ist daher unter »R« ein Benzylradikal zu verstehen.

Bei der Durchführung der Prüfung mit einer bekannten Menge der Substanz konnte festgestellt werden, daß von den beiden, im Penicillinmolekül vorhandenen Stickstoffatomen sich nur das eine mengenmäßig in Ammoniak umgewandelt hatte.

Es ist bekannt, daß beim Kochen des Penicillins mit n-Salzsäure drei Zersetzungsprodukte entstehen: das Penicillinamin(IV), die Penaldinsäure(V), welche Letztere unter Abgabe von Kohlendioxyd in Penalloaldehyd(VI) umgewandelt wird.



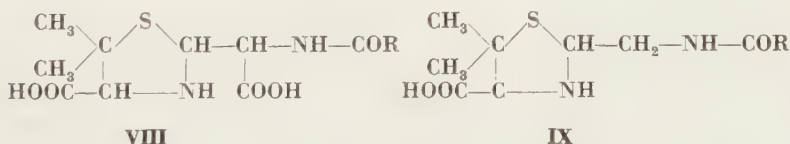


Das entstandene Penicillinamin kann mittels Merkurichlorid in Form eines Komplexes abgeschieden werden.

Es wurde deshalb das Penicillin-G-Kalium eine Stunde hindurch mit n-Salzsäure gekocht, das Penicillinamin mittels Merkurchlorid abgeschieden und aus der sauren Lösung abfiltriert. Durch Kochen der Lösung mit Fehlingreagens vollzog sich die Reduktion unter Ammoniakbildung. Der Penicillinlinkomplex wurde in einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit. Nach dem Filtrieren wurde aus der zurückgebliebenen Lösung der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und der Lösung Fehlingreagens zugegeben. Es konnte hierbei weder eine Reduktion des Reagens durch das Penicillinamin beobachtet werden, noch wurde Ammoniak freigesetzt. Auf diese Weise ließ sich feststellen, daß das freigesetzte Ammoniak aus dem Penilloaldehyd bzw. aus dem Stickstoff des Säureamids gebildet wurde. Auf die Einwirkung von wässrigen Mineralsäuren bei 30° C isomerisiert das Penicillin und lagert sich dieses in Penillsäure um V.

Nach der Herstellung der Penillsäure, wurde dieselbe mit Fehlingschem Reagens verkocht. Es konnte keine Ammoniakbildung festgestellt werden und das Reagens wurde nicht reduziert.

Es ist ebenfalls bekannt, daß das Penicillin bei alkalischer Behandlung desaktiviert wird und sich unter Aufspaltung des Laktamringes in Penicilloinsäure(IX) umwandelt. Letztere reduzierte bei unseren Versuchen das Fehling'sche Reagens, unter Bildung einer äquivalenten Menge von Ammoniak. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch dann erzielt, als Penicilloinsäure in saurem Medium zu Penicillosäure(VIII) entcarboxyliert wurde.

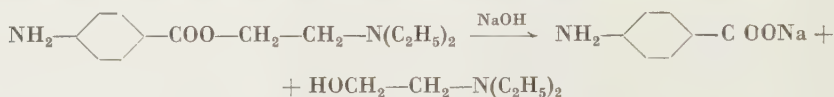


Es konnte daher auf Grund der Versuchsergebnisse festgestellt werden, daß das Penicillin(III) das Fehlingsche Reagens reduziert. Dasselbe kann auch von denjenigen Zersetzungsprodukten gesagt werden, deren Säureanteil unangetastet bleibt, wie dies bei der Penicilloinsäure(IX), bei der Penicillosäure(VIII) und beim Penilloaldehyd(VI) der Fall ist. Das Penicillinamin(IV) und die Penillsäure(VII) üben keine reduzierende Wirkung aus.

Nach diesen Experimenten versuchten wir mit Hilfe der vom Fehlingschen Reagens bewirkten oxydativen Hydrolyse die Bestimmung verschiedener Penicillinsalze.

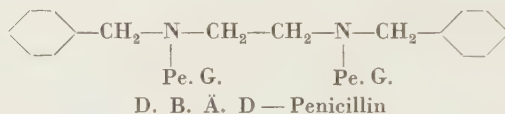
Um die Brauchbarkeit der Methode festzustellen, führten wir zuerst vergleichende Prüfungen mit G-Penicillinkalium sowie Procain-Penicillin-G mittels der jodometrischen Methoden von ALEINO durch. Diese ist in der Praxis die am meisten verbreitete Methode. Hernach bestimmten wir mit dem von uns ausgearbeiteten Verfahren. Die Ergebnisse erwiesen sich als befriedigend.

Bei Procain-Penicillin ergab sich als Äquivalentgewicht die Hälfte des Molekulargewichtes, da beim alkalischen Kochen das Procain zu p-aminobenzoesaurem Natrium und zu Diäthylaminoäthanol hydrolysiert wird.



Das entstandene Diäthylaminäthanol destillierte mit Wasserdampf quantitativ über und verbrauchte eine äquivalente Menge Säure.

Der Nachteil der jodometrischen Bestimmung besteht darin, daß sie wenn neben dem Penicillin auch andere jodverbrauchende Stoffe zugegen sind, nicht angewendet werden kann. Die Methode kann zur unmittelbaren Bestimmung von Dibenzyläthylendiaminpenicillin (D. B. Ä. D-Penicillin) ebenfalls nicht gebraucht werden, da diese Verbindung unter den gegebenen Versuchsbedingungen praktisch unlöslich ist.



Unsere Untersuchungen zeigten, daß die von uns ausgearbeitete Methode auch in diesem Falle mit entsprechendem Ergebnis brauchbar ist.

Die Bestimmung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt, wie es bei den Aryl- ω -aminoketonen schon geschildert wurde. Bei der Bestimmung muß folgendes beachtet werden.

Beim Destillieren der Fehlingschen Lösung soll die Erwärmung durch die Gasflamme nicht unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche erfolgen, da in diesem Falle ein Teil des Stoffes angebrannt wird.

Da das Penicillinmolekül 2 Stickstoffatome enthält, kann der Stickstoff des Dimethylcysteins ebenfalls überdestillieren und die so erhaltenen Ergebnisse fallen zu hoch aus. Untersucht man ein stark in Zersetzung befindliches Penicillinpräparat, so wird die Lösung im Laufe der Bestimmung arg schäumen. Ist dies der Fall, oder ist neben dem Penicillin eine Substanz anwesend, die ein Schäumen verursacht, kann beim Destillieren die Lauge mit übergehen, was den ermittelten Wert beeinflußt. Durch wiederholte Abtreibung des Destillates ist dieser Fehler zu beseitigen.

Die Prüfung kann auch bei Konzentrationen von 0,1n und 0,01n durchgeführt werden, die Ergebnisse sind in beiden Fällen befriedigend.

Die zuverlässigste Form der Ermittlung der Wirkungsstärke ist, wegen der Instabilität des Penicillins, die biologische, da die auf chemischem Wege durchgeführten Bestimmungen die Zersetzung nicht unmittelbar erfassen. Auch bei dem von uns ausgearbeiteten Verfahren konnte beobachtet werden, daß sich das Fehlingsche Reagens bei verschiedenen Penicillinzersetzungsprodukten ähnlich verhält, wie bei unzersetztem Penicillin. Werden jedoch diese Umstände in Betracht gezogen, so mag die oben geschilderte Methode in den meisten Fällen, dank ihrer schnellen Durchführbarkeit, bei zahlreichen Penicillinpräparaten wertvolle Dienste leisten.

Mit dem Gesagten wünschten wir über einen Teil unserer analytischen Untersuchungen zu berichten. Sie konnten bei unseren präparativen Arbeiten mit gutem Erfolg angewandt werden.

Die hier mitgeteilten Methoden ermöglichten es uns, die Reaktionen analytisch zu verfolgen. Dies hat den Vorteil daß es nicht bei jedem einzelnen Versuch nötig ist für die Richtigkeit der Reaktionsumstände durch das Isolieren des Reaktionproduktes Beweise zu erbringen.

Die günstigsten Bedingungen für die einzelnen Reaktionen konnten mit kleinen Materialmengen, in Serienuntersuchungen ermittelt werden. Im Besitze der mitgeteilten Daten wurde es möglich, das gewünschte Produkt nur im Rahmen einer Reaktion größeren Ausmaßes zu isolieren.

Die Methode ermöglichte es für uns einzelne präparative Arbeiten binnen kürzerer Zeit erfolgreich zu beendigen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine einfache und schnelle Methode für die Bestimmung der organisch gebundenen Halogenen entwickelt. Die zu untersuchende Substanz wird in Wasser oder Äthanol, Propylalkohol oder anderen halogenfreien Lösungsmitteln gelöst. Im Falle einer alkalischen Lösung soll man die Alkalikonzentration zu 1,2% einstellen. Nach Zugabe des Raney-Nickel Katalysators wird das Gemisch 30–60 Minuten lang unter Rückflußkühler gekocht, sodann der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und die abgespalteten Halogene in ionisiertem Zustande nach VOLLHARD titriert. Bei Untersuchung solcher organischer Halogenverbindungen, die in einer alkalischen Lösung tiefgefärbte bzw. harzartige Produkte bilden, soll man die Abspaltung der Halogene ähnlicherweise in einem sauren Medium durchführen, wobei Beinkohle als Katalysator und granuliertes Zink zur Wasserstoffentwicklung angewendet wird.

Das Verfahren bewährte sich auch in 0,02n und 0,01n Konzentrationen. Es ist ein wesentlicher Vorteil, daß keine vorangehende Trennung benötigt wird und daß man die aus unter Behandlung stehenden Gemischen genommenen Proben unmittelbar analysieren kann.

LITERATUR

1. I. SIMONYI, G. TOKÁR, GY. GÁL: Magyar Kém. Folyóirat **60**, 98 (1954).
2. JENS HALD: Acta pharmac. int. (Copenhagen) **2**, 87 (1951).
3. I. SIMONYI, GY. GÁL, G. TOKÁR: Magyar Kém. Folyóirat **60**, 289 (1954).
4. G. TOKÁR, I. SIMONYI, GY. GÁL: Magyar Kém. Folyóirat **61**, 146 (1955).
5. J. F. ALEINO: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 619 (1946).

NEW METHODS IN ORGANIC CHEMICAL ANALYSIS AND THEIR SIGNIFICANCE
IN PREPARATIVE OPERATIONS, II.

G. TOKÁR, GY. GÁL and I. SIMONYI

(United Pharmaceutical and Nutrition Factory, Budapest)

Received October 2, 1956

Summary

A rapid and simple method was evolved for the determination of halogens in organic bond. The sample to be tested is dissolved in water, ethanol, propylalcohol or other halogenfree solvents. When an alkaline medium is applied, the concentration of alkali is adjusted to 1,2%. Subsequent to addition of Raney-nickel catalyst, the mixture is refluxed for 30—60 minutes, the catalyst filtered, the filtrate acidified by nitric acid and the halogens splitted to ionized state titrated according to VOLLHARD. When testing organic halogen compounds which form deeply coloured or resinified products in an alkaline medium, splitting of halogens should be carried out in a similar way in an acid solution, applying bone black as catalyst and granulated zinc for development of hydrogen.

The method proved suitable also in 0,02 *N* and 0,01 *N* concentrations. It is of great advantage that no isolation is required and samples taken from mixtures under preparation may directly be analysed.

НОВЫЕ МЕТОДЫ В ОРГАНО-ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗАХ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ
В ПРЕПАРАТИВНОЙ РАБОТЕ, II.

Г. ТОКАР, ДЬ. ГАЛ и И. ШИМОНЬИ

(Объединенный завод фармацевтических препаратов и питательных концентратов, г. Будапешт)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

Авторы разработали простой и быстрый метод для определения галогенов в органической связи. Анализируемый образец растворяется в воде, этаноле, пропиловом спирте или другом растворителе, не содержащем галогенов. В случае применения щелочной среды, концентрацию щелочи устанавливают на 1,2%. После прибавления катализатора Раней-никеля, смесь нагревается обратным холодильником в течение 30—60 минут, после чего отфильтровывается катализатор, фильтрат подкисляется азотной кислотой и проводится титрование отщепленных в ионизированном состоянии галогенов методом Воллгарда. В случае анализа таких галоидных соединений, которые в щелочной среде дают сильно окрашенные или осмолившиеся продукты, отщепление галогенов проводится подобным образом, но в кислой среде, при чем в качестве катализатора применяется костяной уголь, а для выделения водорода — гранулированный цинк.

Метод является подходящим и для проведения анализа при концентрациях 0,02 н и 0,01 н. Преимущество метода заключается в том, что пользуясь им не нужно проводить изолирования, анализу могут подвергаться образцы, взятые непосредственно из производственных смесей.

Géza TOKÁR

István SIMONYI

Budapest, X. Keresztúri út 30—38.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF ORGANIC SULPHUR COMPOUNDS

(*Short communication*)

E. VINKLER, F. KLIVÉNYI and J. SZABÓ

(*Institute for Pharmaceutical Chemistry of the Medical University, Szeged*)

Received October 2, 1956*

The present investigations started with a study of the reduction of aromatic sulphochlorides (I) to thiophenols (V). It was found that, on carrying out this reduction by zinc and an acid, the process proceeds through the steps presumed by BOURGEOIS [1]: namely, aromatic sulphinic acid (II), aryl thio-sulphonate (III) and diaryl disulphide (IV). This mechanism of reduction has been proved in that aromatic sulphochlorides (Ia—h) could be converted, in fair yields, into any of the afore mentioned intermediates, when applying excess acid and a quantity of zinc calculated on the basis of the equation of reaction. Moreover, we succeeded in reducing any of the intermediates by the same procedure and under the same conditions into the next following intermediate [2, 3]. Our method proved suitable for preparing these compounds as well.

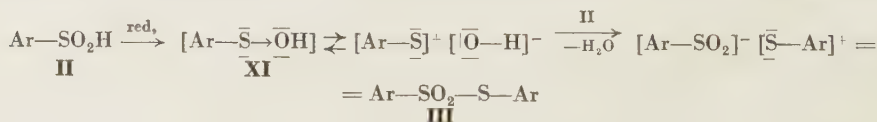
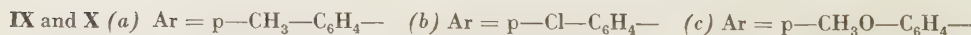
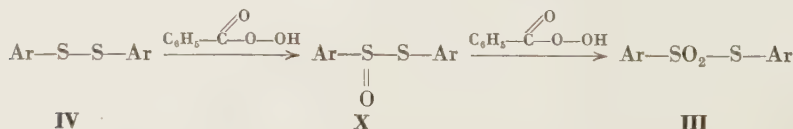
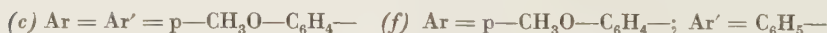
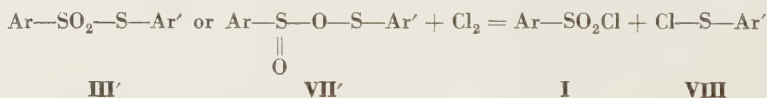
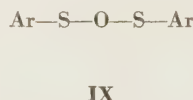
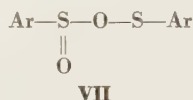
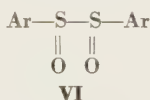
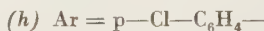
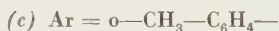
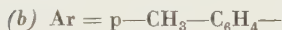
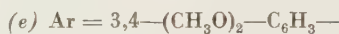
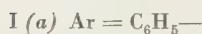
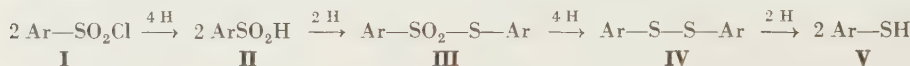
In connection with these investigations, the problem of clearing up the structure of compounds III arose. At the time when the present studies were begun, the structure of thiosulphonates chemically has not been established yet. Besides structure III, two other alternative structures (VI and VII) were presumed as well [4].

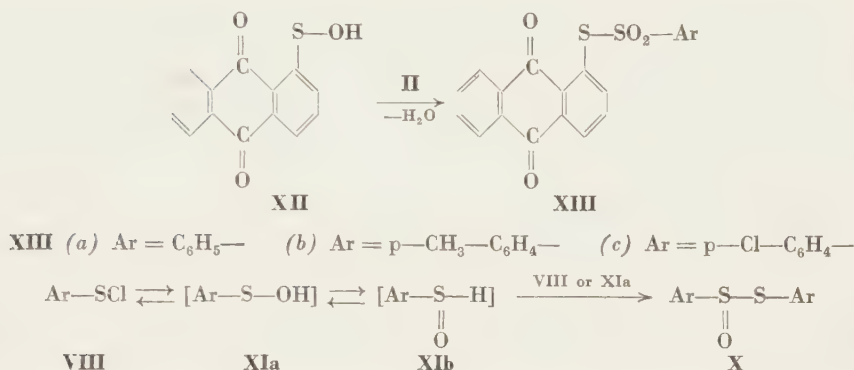
Attempts were made by reaction with chlorine to decide which type of the three structures would be appropriate. The thiosulphonates (III'a—f) were decomposed by chlorine into sulphochloride (I) and sulphenyl chloride (VIII). The formation of the reaction products can not be explained by structure VI, consequently this possibility had to be discarded [5].

In order to decide between the remaining two structures (III and VII), trials were made by a direct synthesis, carrying out oxidation tests with the so-called "sulphur oxides" described by ZINCKE [6]. These latter compounds may be considered as the reduced forms of structure VII, *i. e.* sulphenic anhydrides (IX). According to available literature [7], their structure is undisputable. Thus, oxidation of these compounds should yield products of unquestionably structure VII. However, on oxidation by calculated amounts of perbenzoic acid, compounds were obtained which, as proved by CYMERMAN and WILLIS [8] by

* Presented at the 2nd Congress of Hungarian Chemists (November 18, 1955). Manuscript received by the Society of Hungarian Chemists, January 1956.

spectroscopical investigations, possess structure **III**. Reduction experiments of the authors [9] earlier presented gave the same results. The formation of thio-sulphonates (**III**) at the oxidation of "sulphur oxides" (**IX**) may be explained alternatively: either by assuming a previous rearrangement of the S—O—S bond in the molecule or by presuming that the compounds considered as "sulphur oxides" are actually thiolsulphinates of structure **X**, readily converting on oxidation into compounds of structure **III**. Thiolsulphinates have been produced by BACKER [10] and others by oxidizing disulphides (**IV**) with calculated amounts of perbenzoic acid. According to our investigations, these products are identical with the sulphenic anhydrides produced by ZINCKE (**IX**). The present oxidation experiments carried out with compounds of structure **X** thus confirm structure **III**, since structure **VI** had already been discarded on the basis of the results of chlorination tests.





By establishing the structure of thiolsulphonates, the mechanism of the formation of these compounds from sulphinic acids may be cleared up more thoroughly. The finer process of the dismutation of sulphinic acids is explained by HINSBERG [11] in that the sulphinic acid (II) is first dismutated into sulphonic acid and hypothetical sulphenic acid, this latter combining consecutively, on condensation with another molecule of sulphinic acid into thiolsulphonate (III). It seemed practical to apply HINSBERG's presumption to the reduction of sulphinic acids.

The first step of the process presumed by HINSBERG, namely, the reduction to sulphenic acid, seems probable since so it is extremely easy to understand the formation of a compound of structure III. However, experimental evidences confirming this presumption, until now, failed.

Attempts were made to prove the second step in the presumed process of HINSBERG by examining whether sulphenic acids (XI) with sulphinic acids form thiolsulphonates (III) in the presence of water and acid, *i. e.* under conditions of reduction. In studying this problem, anthraquinone-1-sulphenic acid (XII) described by FRIES [12] has been chosen as model substance. Namely, up to the present, all attempts to prepare another sulphenic acid failed. On treating XII-sulphenic acid in an aqueous acetone or aqueous acetic acid medium with aromatic sulphinic acids, mixed thiolsulphonates (XIIIa—c) were obtained. According to our experiments, XII-sulphenic acid reacts, on splitting off its hydroxyl ion, with the proton of sulphinic acid, thus confirming the existence of reactions of this type. This step seems to be the weakest point in the process presumed by HINSBERG, since it is based on the splitting of hydroxyl ions. However, applying FOSS' interpretation [13], the finer mechanism of the process may be considered, when assuming that sulphenic acid shows a cationoid reactivity against sulphinate ions.

The reaction is presumably introduced by the dissociation of sulphenic acid into sulphenyl cations and hydroxyl anions. Sulphenyl cations, suffering a nucleophil attack by sulphinate anions, convert into sulphenyl sulphinate which is stabilized as thiolsulphonate.

The present experiments confirm the validity of the afore-mentioned mechanism although analogies of this type can not be considered as decisive arguments.

Recognising "sulphenic anhydrides" (IX) as thiolsulphinates (X), the hydrolysis of aryl sulphenyl chlorides (VIII) may be interpreted in a new manner. Earlier, this hydrolysis has been interpreted by KHARASCH and co-workers [7] in such a way that sulphenyl chloride decomposes in a reversible way into the hypothetical sulphenic acid (XIa), this latter combining with another molecule of sulphenyl chloride (VIII) to form "sulphenic anhydride" (IX). However, it may also be possible that in forming the latter compound the sulphenic acid and not a second molecule of the sulphenyl chloride plays a role. This explanation, however, is not applicable to the formation of the thiolsulphinates (X) due to the branching structure of the molecule.

In the authors' opinion, the KHARASCH' conception should be modified so that the hypothetical sulphenic acid (XIa) formed in the first step of the process reacts in a tautomeric way even with the branching structure (XIb). The latter (XIb) reacts with the other tautomeric form of the sulphenic acid (XIa) or with the still unchanged sulphenyl chloride (VIII) present due to the splitting of water or hydrochloric acid, respectively, while forming thiolsulphinate (X). The tautomeric behaviour of sulphenic acid is suggested on the basis of FRIES' results [12], who explained the reactions of XII according to its tautomeric properties.

SUMMARY

The authors proved the mechanism of reduction of aromatic sulphochlorides. It was found that the reduction proceeds in bimolecular reduction stages.

The authors have proved the structure of thiolsulphonic acid esters.

The identity of the so called "sulphenic anhydrides" and thiolsulphinic esters has been recognised.

New data have been given on the mechanism of the hydrolysis of sulphenyl chlorides.

LITERATURE

1. E. BOURGEOIS : C. **1900**, I. 252.
2. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI : Acta Chim. Hung. **1**, 319 (1951).
3. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI : Magyar Kémiai Foly. **61**, 103 (1955).
4. R. CONNOR : Organic Chemistry (H. Gilman, New York) 2nd ed., 1945. p. 912.
5. F. KLIVÉNYI, J. SZABÓ, E. VINKLER : Acta Chim. Hung. **6**, 373 (1955).
6. TH. ZINCKE, F. FARR : Ann. **391**, 55 (1912).
7. N. KHARASCH, W. KING, TH. C. BRUCE : J. Am. Chem. Soc. **77**, 931 (1955).
8. J. CYMERMAN, J. B. WILLIS : J. Chem. Soc. **153**, 1332 (1951).
9. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI : Acta Chim. Hung. **4**, 271 (1954).
10. H. J. BACKER, H. KLOOSTERZIEL : Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 129 (1954).
11. O. HINSBERG : Ber. **41**, 2838 (1908).
12. K. FRIES : Ber. **45**, 2965 (1912).
13. O. FOSS : Acta Chem. Scand. **1**, 307 (1947).

Elemér VINKLER,	} Szeged, Beloiannis tér 9.
Ferenc KLIVÉNYI,	
János SZABÓ,	

KINETIK DER INHIBITION DER THERMISCHEN STYROLPOLYMERISATION, I.

KINETIK DER IN EINER STUFE VERLAUFENDEN INHIBITION

F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW*

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest)

Eingegangen am 31. Mai 1957**

Die Inhibierung der über freie Radikale verlaufenden Polymerisationsvorgänge bildet einen sowohl von praktischem wie auch theoretischem Standpunkte aus wichtigen Vorgang. Die Inhibitoren finden eine weitverbreitete Anwendung in allen Phasen der Kunststoff- und Kunstgummierzeugung: in der Synthese, der Rektifikation, beim Transport und der Lagerung. Oft werden die Inhibitoren auch zur Unterbrechung (*short stop*) der Polymerisation verwendet, da bei einer zu hochgradigen Konversion oft schädliche Nebenreaktionen auftreten können. Die industrielle Verwirklichung der neuesten Expresspolymerisationsmethoden ist aber ohne Anwendung der Inhibitoren überhaupt nicht vorzustellen.

Von theoretischem Standpunkt aus eröffnet sich die Möglichkeit, durch die Erforschung der inhibierten Polymerisation mehrere Fragen der Polymerisationskinetik zu untersuchen. So z. B. kann durch Anwendung der sogenannten idealen Inhibitoren die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale gemessen werden. Die Messung der Geschwindigkeit dieses Vorganges könnte durch andere Methoden viel schwerer, oft aber gar nicht ausgeführt werden.

Das Ziel vorliegender Arbeit bestand im Studium der Gesetzmäßigkeiten der Inhibition im Falle der thermischen Blockpolymerisation. Unsere Wahl fiel aus dem Grunde auf die thermische Polymerisation, weil sich auf diesem Gebiet die Verhältnisse etwas einfacher gestalten, als bei der initiierten Polymerisation. Bei unseren Versuchen wurde als Monomer Styrol angewendet, das, wie bekannt, einer spontanen Polymerisation recht leicht unterliegt.

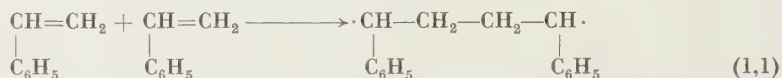
Die Polymerisation der Vinylverbindungen, wie dies von FLORY [1] bewiesen wurde, verläuft ungeachtet der strukturellen Verschiedenheiten der Monomere im Grunde genommen nach einem einheitlichen Mechanismus, der zum mindesten aus den folgenden Elementarvorgängen besteht:

* Dieser Artikelserie liegt die Kandidatur-Dissertation von F. TÜDŐS zugrunde, welche im Technologischen Institut in Leningrad unter der Leitung von N. I. SMIRNOW ausgearbeitet wurde.

** Vorgelegt von Z. CSÜRÖS am 8. November 1957.

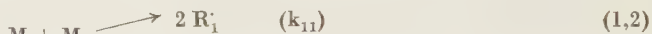
1. Initiation, Vorgang der Bildung von aktiven Zentren,
2. Kettenwachstum,
3. Kettenübertragung,
4. Kettenabbruch.

Bei der Blockpolymerisation werden die aktiven Zentren im Laufe der Zusammenstöße der monomeren Moleküle gebildet. Nach MAYO [2] stellt die Initiation bei Styrol einen bimolekularen Vorgang dar :

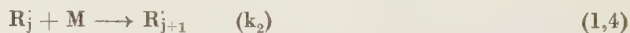


und führt zur Bildung von Biradikalen. In neuerer Zeit wird jedoch von MAYO [3] angenommen, daß im System gleichzeitig zwei Vorgänge stattfinden und daß neben Biradikalen auch Monoradikale gebildet werden. Nach seiner Meinung werden die Biradikalen durch Cyklisation rasch abgebrochen, und es sind die Monoradikalen, die eine Kettenpolymerisation auslösen.

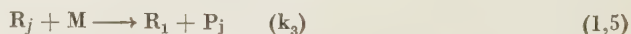
Da die Polymerisationsgeschwindigkeit einer 1—8 molaren Styrollösung von der Monomerkonzentration quadratisch abhängt, kann die Initiation als ein bimolekularer Vorgang betrachtet werden [4—7]. Es sei jedoch gleich bemerkt, daß die Kinetik der Inhibition durch die Molekularität der Initiation nicht wesentlich beeinflußt wird. Schematisch können die skizzierten Radikalbildungsvorgänge durch folgende Gleichungen angedeutet werden :



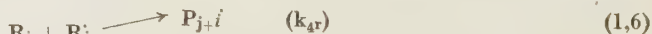
wobei M das Monomermolekül, $\cdot R \cdot$ das Biradikal und R_1' das Monoradikal bedeutet. In den Klammern wurden die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten angedeutet. Das Kettenwachstum verläuft durch den Zusammenstoß des Polymerradikals mit dem Monomermolekül :



wobei durch R_j ein freies Radikal bezeichnet wird, das aus j Monomereinheiten besteht. Der Zusammenstoß des im Wachstum begriffenen Radikals mit dem Monomermolekül kann indessen auch zum Abbruch der chemischen Kette führen :

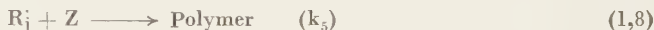


wobei P_j ein aus j Monomereinheiten bestehendes Polymermolekül bedeutet. Schließlich kann beim bimolekularen Zusammenstoß der aktiven Zentren durch die Rekombination oder Disproportionierung der freien Radikalen ein Kettenabbruch erfolgen :



Bei der Aufstellung des die Kinetik des Vorganges beschreibenden Differentialgleichungssystems muß man auch mit der Möglichkeit rechnen, daß die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Vorgänge von den Werten der Indizes j und i , d. h. von der Größe der freien Radikale abhängen. Es erwies sich indessen, daß die Geschwindigkeitskonstanten (von einigen der ersten Glieder der homologen Polymerreihe abgesehen) von der Größe der freien Radikale unabhängig sind [8].

Die polymerisationshemmende Wirkung der Inhibitoren wird durch die Beschleunigung des Abbruchs der freien Radikale ausgelöst, d. h. mit anderen Worten, daß die Lebensdauer der aktiven Zentren verkürzt wird. Auf diese Weise wird der Mechanismus der inhibierten Polymerisation noch durch einen weiteren Vorgang ergänzt, welcher schon die Reaktion des Inhibitors und des freien Radikals berücksichtigt. Im einfachsten Fall nehmen an der Reaktion je ein Molekül des Inhibitors und des freien Radikals teil :



wobei Z das Inhibitormolekül bedeutet.

Auf Grund des Gesagten kann der Mechanismus der inhibierten Thermopolymerisation durch das folgende Differentialgleichungssystem beschrieben werden :

$$-dm/dt = k_{11} m^2 + k_{12} m^2 + k_2 mr = k_1 m^2 + k_2 mr \quad (1,9)$$

$$-dz/dt = k_5 zr + k_5 zr_2 \quad (1,10)$$

$$dr/dt = k_{11} m^2 - \mu k_5 zr - (k_{4d} + k_{4r}) \cdot r^2 = k_{11} m^2 - \mu k_5 zr - k_4 r^2 \quad (1,11)$$

$$dr_2/dt = k_{12} m^2 - \mu k_5 zr_2 \quad (1,12)$$

wobei die Konzentrationen der einzelnen reagierenden Stoffe mit den entsprechenden Kleinbuchstaben bezeichnet wurden, und r die Konzentration der Monoradikalen, r_2 die der Biradikalen bedeutet, während μ einen stöchiometrischen Koeffizienten darstellt, wodurch die Anzahl der durch ein Inhibitormolekül desaktivierten freien Radikalen angezeigt wird. (Auf die Bedeutung von μ soll noch im nachfolgenden zurückgekommen werden.) Es wurde bei der Aufstellung des Gleichungssystems vorausgesetzt, daß die Reaktionen der Inhibitormoleküle sowohl mit den Monoradikalen wie auch mit den Biradikalen mit den gleichen Geschwindigkeiten vor sich gehen. (Beim Anschreiben der Gleichung (1,12) wurde zur Vereinfachung der Berechnungen der Cyklisationsvorgang der Biradikalen vernachlässigt.) Solange $\mu k_5 \gg k_4 r$ und das Prinzip des stationären Zustandes angewendet werden darf, können wir setzen :

$$dr/dt = k_{11} m^2 - \mu k_5 zr = 0 \quad (1,13)$$

$$dr_2/dt = k_{12} m^2 - \mu k_5 zr_2 = 0 \quad (1,14)$$

woraus die Konzentration der Biradikalen leicht erhalten werden kann :

$$r_2 = \frac{k_{12}}{k_{11}} r \quad (1,15)$$

Durch Verwendung der Gl. (1,15) nimmt das Gleichungssystem (1,9—1,12) folgende Gestalt an :

$$-dm/dt = k_1 m^2 + k_2 mr \quad (1,16)$$

$$-dz/dt = \left(1 + \frac{k_{12}}{k_{11}}\right) k_5 zr = \varkappa k_5 zr \quad (1,17)$$

$$dr/dt = k_{11} m^2 - \mu k_5 zr - k_4 r^2 \quad (1,18)$$

Wenn mit der Bildung von Biradikalen nicht gerechnet werden muß, so ist $k_{12} = 0$ und $\varkappa = 1$ (z. B. bei der initiierten Polymerisation).

Wenn $k_5 = 0$ ist, so wird unser Differentialgleichungssystem wesentlich vereinfacht, und wir erhalten das Differentialgleichungssystem für die reine Thermopolymerisation. Die Lösungsfunktion des letzteren Gleichungssystems, $m = f(t)$, weist den Charakter einer Induktionsperiode auf (FLORY [1]). Die Dauer der Induktionsperiode beträgt jedoch sogar bei Zimmertemperatur lediglich nur einige Minuten (MELVILLE [9]), bei höheren Temperaturen ist sie noch bedeutend kürzer. Daraus erklärt sich auch das experimentelle Ergebnis, daß bei der Polymerisation von äußerst reinem Styrol bei einer Temperatur von etwa 100° C keine Induktionsperiode zu beobachten ist (SCHULZ [10 und 11]). Andererseits ist aber die Zeitdauer der Induktionsperiode — wie bekannt — der mittleren Lebensdauer der aktiven Zentren proportional [9]. Das Fehlen der Induktionsperiode bedeutet somit, daß die freien Radikale eine äußerst kurze Lebensdauer besitzen. Wenn jedoch nach SEMJONOW [12] »... die Lebensdauer der aktiven Zwischenprodukte viel kürzer als die Zeitdauer der Gesamtreaktion (z. B. Halbkonzentrationszeit) ist«, so darf das BODENSTEINSche Prinzip angewendet werden [13]. Ist aber das Prinzip des stationären Zustandes im Falle der Thermopolymerisation gültig, so darf es im Falle der inhibierten Polymerisation unsomewhat angewandt werden, da doch in der Anwesenheit eines Inhibitors die Lebensdauer der freien Radikale wesentlich herabgesetzt wird. Wir haben somit jeden Grund, die Gleichungen (1,13 und 1,14) anzusetzen und die Gl. (1,18) zu vereinfachen :

$$dr/dt = k_{11} m^2 - k_5 zr - k_4 r^2 = 0 \quad (1,19)$$

Die Konzentration der freien Radikale ergibt sich daraus als

$$r(z) = r_{\text{stat}} \left\{ \sqrt{1 + (\beta z)^2} - \beta z \right\} \equiv \frac{r_{\text{stat}}}{\sqrt{1 + (\beta z)^2} + \beta z} \quad (1,20)$$

wobei

$$r_{\text{stat}} = \sqrt{\frac{k_{11}}{k_4}} m \cong \sqrt{\frac{k_{11}}{k_4}} m_0 \quad (1,21)$$

(r_{stat} bedeutet somit die Konzentration der sich bei der Thermopolymerisation bildenden freien Radikale) und

$$\beta = \frac{\mu k_5}{2m \sqrt{k_{11} \cdot k_4}} \cong \frac{\mu k_5}{2m_0 \sqrt{k_{11} k_4}} \quad (1,22)$$

Nach Gl. (1,20) wird bei hohen Inhibitorkonzentrationen die Konzentration der freien Radikale verschwinden:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} r(z) = 0 \quad (1,23)$$

andererseits ist aber

$$\lim_{z \rightarrow 0} r(z) = r_{\text{stat}}, \quad (1,24)$$

was sich von selbst versteht.

Kehren wir nun zur Untersuchung der Gleichungen (1,16 und 1,17) zurück. Wenn

$$k_1 m \ll k_2 r \quad (1,25)$$

so kann (1,16) vereinfacht werden:

$$-dm/dt \cong k_2 m r \quad (1,26)$$

Nach Zusammenziehung und Integration von (1,17 und 1,26) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\xi = \xi_0 \delta \quad (1,27)$$

wobei

$$\xi = z/z_0, \quad \xi = m/m_0, \quad \delta = \kappa \frac{k_5}{k_2}$$

und die Anfangsbedingungen der Integration sind: $t = 0$, $z = z_0$ und $m = m_0$. Die Gl. (1,27) wurde zum erstenmal für den Fall der initiierten Polymerisation von BARTLETT abgeleitet.

Es erwies sich indessen im Laufe unserer Arbeit, daß die Gl. (1,27) im Falle der von uns untersuchten Reaktion nicht gültig ist, was darauf zurückgeführt werden dürfte, daß im Falle der Thermopolymerisation auch die Ungleichung (1,25) unerfüllt ist. Infolgedessen griffen wir das Problem auf eine andere Weise an.

Die Gleichungen (1,16 und 1,17) können folgendermaßen umgeformt werden:

$$\frac{1}{m_0} \frac{d}{dt} \xi^{-1} = k_1 + k_2 \frac{r}{m} \cong k_1 + k_2 \frac{r}{m_0} \quad (1,28)$$

(da während der Inhibitionsperiode die Konzentrationsänderung des Monomers 2—3% nicht übersteigt, ist diese Vernachlässigung berechtigt) und

$$-d/dt \log z = \kappa k_5 r \quad (1,29)$$

Durch Zusammenziehen der beiden Gleichungen gelangt man zu der folgenden Relation :

$$d/dt \xi^{-1} = k_1 m_0 - \frac{1}{\delta} \cdot d/dt \log z \quad (1,30)$$

Durch die Integration dieser Funktion (bei folgenden Anfangsbedingungen : $t = 0$, $z = z_0$, und $\xi = 1$) erhält man folgende Relation :

$$\xi^{-1} = 1 + k_1 m_0 t + \delta^{-1} \log \zeta^{-1} \quad (1,31)$$

Gl. (1,31) kann als die erste Grundgleichung der inhibierten Thermopolymerisation betrachtet werden. Unter gewissen Bedingungen wird durch diese Gleichung die Bestimmung der Konstanten δ ermöglicht, welche die Effektivität der Inhibition kennzeichnet. Im Falle des idealen Inhibitors (wenn der Inhibitor »unendlich« rasch mit den gebildeten freien Radikalen reagiert, d. h. $k_5 \rightarrow \infty$ $\delta^{-1} = 0$ und in diesem Falle nimmt die Gl. (1,31) die folgende Form an :

$$\xi^{-1} = 1 + k_1 m_0 t \quad (1,32)$$

Dies bedeutet aber, daß die Konzentration des Monomers verändert wird, obwohl überhaupt keine Polymerisation stattfindet. Das ist auch natürlich, da der Inhibitor die Geschwindigkeit der Bildung der freien Radikale aus dem Monomer nicht beeinflusst, weil es sich um einen molekularen Vorgang handelt.

In Wirklichkeit gibt es jedoch keinen idealen Inhibitor und es kann sich höchstens darum handeln, in welchem Maße das Verhalten des idealen Inhibitors durch einen gegebenen Inhibitor angenähert wird.

Infolgedessen findet während der Inhibitionsperiode mit einer kleineren oder größeren Geschwindigkeit auch eine Radikalpolymerisation statt und es wird experimentell eigentlich die aus den beiden Vorgängen resultierende Konzentrationsänderung gemessen.

Es empfiehlt sich jedoch, die beiden Vorgänge für die Zwecke unserer Berechnungen zunächst auseinanderzuhalten. Es sei zu diesem Zwecke die folgende Funktion eingeführt :

$$\psi \equiv \xi^{-1} - 1 - k_1 m_0 t = \delta^{-1} \log \zeta^{-1} \quad (1,33)$$

Aus dem vorangehenden wird auch die physikalische Bedeutung der Funktion ψ klar : der Wert der Funktion ist der durch die Kettenreaktion verbrauchten Monomerkonzentration proportional, und dient somit als Maß der Abweichung vom Verhalten des idealen Inhibitors. [Beim idealen Inhibitor ist nämlich während der Inhibitionsperiode $\psi = 0$, während bei einem »realen« Inhibitor (mit Ausnahme des Punktes $\zeta = 1$) $\psi > 0$].

Auch die Frage muß noch untersucht werden, in welchem Maße sich die Konzentration des Inhibitors während der Reaktion ändert. Die die Abnahme

des Inhibitors beschreibende Differentialgleichung wird durch Zusammenziehen der Gleichungen (1,17 und 1,20) erhalten :

$$-d\varphi/dt = B \frac{\varphi}{\sqrt{1 + \varphi^2 + \varphi}}, \quad (1,34)$$

wo

$$\varphi = \beta z \quad \text{und} \quad B = \kappa k_5 r_{\text{stat}} = \text{konst.},$$

und durch Integrieren die folgende Relation liefert :

$$\text{Konst} - Bt = \varphi + \sqrt{1 + \varphi^2} - \log \frac{1}{\varphi} (1 + \sqrt{1 + \varphi^2}) \equiv F(\varphi) \quad (1,35)$$

Dies kann als die zweite Grundgleichung der inhibierten Thermopolymerisation betrachtet werden. Durch die Gl. (1,35) wird φ , d. h. die zeitliche Änderung der Konzentration des Inhibitors in einer — leider impliziten — Form beschrieben. (Bei der Anwendung des BODENSTEINSchen Prinzips — welches im allgemeinen zu einer separablen Differentialgleichung führt — pflegt dies meistens der Fall zu sein.) Die Integrationskonstante kann aus den Anfangsbedingungen des Vorgangs ($t = 0$, $z = z_0$, daher $\varphi = \varphi_0 = \beta z_0$) erhalten werden :

$$\text{Konst} = \varphi_0 + \sqrt{1 + \varphi_0^2} - \log \frac{1}{\varphi_0} (1 + \sqrt{1 + \varphi_0^2}) = F(\varphi_0) \quad (1,36)$$

Ein der Gl. (1,35) ähnlicher Ausdruck ergab sich auch aus den Berechnungen von BURNETT bei der Untersuchung der initiierten Polymerisation [15,8]. Er fand indessen diesen Ausdruck als »äußerst unbequem« und als für praktische Verwendung ungeeignet. In Wirklichkeit ist jedoch diese Gleichung durchaus nicht unbequem, und durch die Untersuchung der Grenzfälle der Gleichung gelangt man zu wichtigen Schlußfolgerungen. Es kann nämlich unschwer bewiesen werden, daß $F(\varphi)$ bei genügend hohen Werten von φ sich asymptotisch verhält und folgende einfache Form annimmt :

$$F(\varphi) \cong 2\varphi \quad (1,37)$$

Einerseits ist :

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} \left\{ \log \frac{1}{\varphi} (1 + \sqrt{1 + \varphi^2}) \right\} = 0 \quad (1,38)$$

und andererseits kann die zweite Hälfte der Gl. (1,35) auf folgenden Art umgeschrieben werden :

$$\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2} = \varphi \{1 + \sqrt{1 + \varphi^{-2}}\} \quad (1,35)$$

und

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} \{1 + \sqrt{1 + \varphi^{-2}}\} = 2 \quad (1,39)$$

also ist in der Tat $F(\varphi) \cong 2\varphi$. Bei hohen Werten von φ ergibt Gl. (1,37) eine recht gute Annäherung. (Wenn $\varphi = 5$ ist, so wird bei der Anwendung der Gl. (1,37) ein Fehler von insgesamt 1% begangen.) Zur besseren Übersichtlichkeit wird der Verlauf jeder einzelnen Funktion in der Umgebung der Inhibitionsperiode in Abb. 1 auch graphisch dargestellt. Es wurden zu der Berechnung folgende Daten verwendet: $\varphi_0 = 10$, $\delta = 100$ und $B = 0,2$ (diese Werte können bei Verwendung eines mittelstarken Inhibitors als typisch angesehen werden).

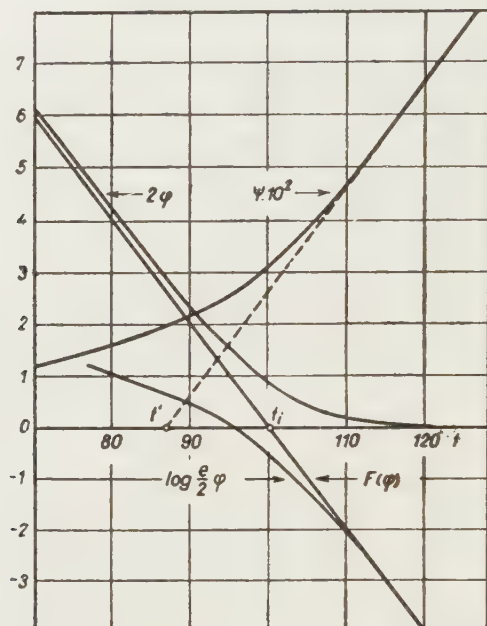


Abb. 1

Auf Grund des Gesagten wird aus Gl. (1,35) folgende Näherungsgleichung erhalten:

$$z = z_0 - \frac{k_1 m_0^2}{\mu} t, \quad (1,40)$$

durch Differenzieren ergibt sich das nachstehende interessante Resultat:

$$-dz/dt = \frac{k_1 m_0^2}{\mu} = \text{konst.}, \quad (1,41)$$

d. h., der Inhibitor nimmt — solange die Gl. (1,40) gültig ist ($\varphi > 3$) — mit einer konstanten Geschwindigkeit ab. Andererseits folgt aus der Gl. (1,40), daß zu einem gewissen Zeitpunkt $t = t_i$ z gleich 0 wird, folglich

$$t_i = \frac{\mu z_0}{k_1 m_0^2} \quad (1,42)$$

Das ist aber nichts anderes als die Dauer der Inhibitionsperiode, d. h. die Zeit, die zum vollständigen Verbrauch des Inhibitors erfordert wird. Gl. (1,42) weist in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen (FOORD [16] ; GOLDFINGER [17]) darauf hin, daß die Dauer der Inhibitionsperiode von der Konzentration des Inhibitors linear abhängt. Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale ($k_1 m_0^2$) leicht berechnen. Denselben Ausdruck können wir für die Dauer der Inhibitionsperiode auch aus der exakten Gleichung (1,35) erhalten unter der Bedingung :

$$\text{Konst.} - Bt_i = 0 \quad (1,43)$$

Die Wurzel der Gleichung $F(\varphi_i) = 0$ ist $\varphi_i = 0,4478$. Hieraus folgt aber, daß für $t = t_i$ in der Tat $z \neq 0$, vielmehr

$$z_i = \frac{0,4478}{\beta} \quad (1,44)$$

(Es kann bewiesen werden, daß in Wirklichkeit die Konzentration des Inhibitors nur Null wird, wenn $t \rightarrow \infty$.)

Die Funktion $F(\varphi)$ verhält sich asymptotisch auch bei niedrigen Werten des Arguments, da

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}\} = 1 \quad (1,45)$$

und

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \{\log(1 + \sqrt{1 + \varphi^2})\} = \log 2, \quad (1,46)$$

so ist also :

$$F(\varphi) \cong \log \frac{e}{2} \varphi = 2 \varphi_0 - Bt \quad (1,47)$$

(wenn $\varphi_0 > 3$). Wenn $\varphi < 0,1$, so wird die genaue Gleichung durch diese Gleichung bereits recht gut angenähert (siehe Abb. 1). Setzt man (1,47) in (1,31) ein, so wird die asymptotische Form der letzteren Gleichung erhalten :

$$\xi^{-1} = 1 + (k_1 + K) m_0 t + \delta^{-1} (\log) \frac{e}{2} \varphi_0 - 2 \varphi_0 \quad (1,48)$$

wo

$$K = k_2 \sqrt{\frac{k_{11}}{k_4}} \quad (1,49)$$

Wie ersichtlich, stellt (1,48) eine lineare Gleichung dar, deren Differentialquotient :

$$d/dt \xi^{-1} = (k_1 + K) m_0 = \text{Konst.} \quad (1,50)$$

ist.

Infolgedessen geht die Polymerisation in dieser Phase bereits mit normaler Geschwindigkeit vor sich, obwohl der Inhibitor noch in geringer Menge im System vorzufinden ist.

Die Dauer der Inhibitionsperiode wird in der Praxis so bestimmt, daß ein Diagramm »Konversion-Zeit« konstruiert wird, welches dilatometrisch bequem gemessen werden kann, die gerade Strecke dieser Funktion wird sodann für die Konversion Zero extrapoliert. Im Falle der Thermopolymerisation kann dieses Verfahren schon prinzipiell kein präzises Resultat ergeben. Einerseits weist die Konversion-Zeit-Funktion eine geringe Krümmung auf, andererseits nimmt die Konzentration des Monomers nach Gl. (1,32) während der Inhibitionsperiode sogar in Gegenwart eines idealen Inhibitors ab (die Konversion nimmt mithin scheinbar zu). Daher verwendeten wir zu diesem Zwecke an Stelle der Konversionskurve die ψ -Funktion: es wurde die Asymptote der Funktion konstruiert und die Asymptote für den Wert $\psi = 0$ extrapoliert. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der auf diese Weise bestimmten Periode (t') und der wahren Inhibitionsperiode. Auf Grund des vorangehenden kann t' aus folgender Gleichung bestimmt werden:

$$Bt' - 2\varphi_0 + \log \frac{e}{2}\varphi_0 = 0, \quad (1,45)$$

die nach einiger Umformung folgenden Ausdruck ergibt:

$$t' = t_i \left\{ 1 - \frac{1}{2\varphi_0} \log \frac{e}{2}\varphi_0 \right\} \quad (1,46)$$

Bei den in der Praxis in Betracht kommenden Werten von φ_0 ($\varphi_0 > 50$) wird jedoch der Ausdruck in der Klammer von eins kaum abweichen, infolgedessen ist der auf diese Weise bestimmte Wert t' der Dauer der Inhibitionsperiode gleich. Wir können somit feststellen, daß wir über zwei im Prinzip verschiedene Wege zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale verfügen: die Relation $z = f(t)$, oder aber die Messung der Relation $\psi = f(t)$. Aus obigem wird auch offenbar, daß die Wirkung des Inhibitors durch die Konstante β besser gekennzeichnet wird als durch die Konstante δ , wie BARTLETT und KWART [14] annehmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Kinetik der in einer Stufe erfolgenden Inhibition der über freie Radikale verlaufenden Thermopolymerisation untersucht. Durch Anwendung des BODENSTEINSchen Prinzips wurde die Gleichung der Konzentration der aktiven Zentren abgeleitet. An Hand dieser Gleichung wurde eine neue Konstante (β) eingeführt, durch welche die Wirkung des Inhibitors besser als durch den konventionellen Quotienten k_5/k_2 gekennzeichnet werden kann. Es wurden zwei grundlegende Relationen abgeleitet: durch die eine wird die Änderung der Konversion, durch die andere die Kinetik der Inhibitorabnahme beschrieben. Es wurde nachgewiesen, daß die, die Abnahme des Inhibitors beschreibende Gleichung unter gewissen Bedingungen in sehr einfache Grenzfälle übergeht. Es wurde schließlich die Frage der dilatometrischen Bestimmung der Inhibitionsperiode untersucht.

LITERATUR

1. P. J. FLORY : J. Am. Chem. Soc. **59**, 241 (1937).
2. R. F. MAYO : J. Am. Chem. Soc. **65**, 2324 (1943).
3. R. F. MAYO : J. Am. Chem. Soc. **75**, 6134 (1953).
4. J. W. BREITENBACH, H. RUDORFER : Monatshefte **70**, 37 (1937).
5. H. SUESS, K. PILCH, H. RUDORFER : Z. phys. Chem. A **179**, 361 (1937).
6. H. SUCH, A. SPRINGER : Z. phys. Chem. A **181**, 81 (1937).
7. G. V. SCHULZ, H. DINDLINGER : Z. phys. Chem. B **43**, 385 (1939).
8. G. M. BURNETT : Mechanism of Polymer Reactions. (New-York, Interscience Co.) 1954.
9. H. W. MELVILLE, VALENTIN : Trans. Faraday Soc. **46**, 210 (1950).
10. G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN : Z. phys. Chem. B **36**, 184 (1937).
11. G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN : Angew. Chem. **50**, 767 (1937).
12. N. N. SEMIONOW : Ж. физ. хим. (Z. phys. Chem.) **17**, 187 (1943).
13. M. BODENSTEIN : Z. phys. Chem. **85**, 329 (1913).
14. P. D. BARTLETT, H. KWART : J. Am. Chem. Soc. **72**, 1051 (1950).
15. G. M. BURNETT, P. R. E. J. COWLEY : Trans. Faraday Soc. **49**, 1480 (1953).
16. S. G. FOORD : J. Chem. Soc. **1940**, 48.
17. G. GOLDFINGER, J. SKEITS, H. MARK : J. Phys. Chem. **47**, 578 (1943).

KINETICS OF THE INHIBITION OF THE THERMAL POLYMERISATION OF STYRENE, I

Kinetics of the one-step inhibition

F. TÜDÖS and N. I. SMIRNOV

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 31, 1957.

Summary

The kinetics of the one-step inhibition of thermic polymerisation through free radicals have been investigated. The equation of the concentration of active centres was established using the BODENSTEIN principle. In this connection a new constant (β) was introduced, which described the action of inhibitor better, than the conventional ratio k_5/k_2 . Two correlations of fundamental importance were derived : one is connected with the change of conversion, whereas the second determines the kinetics of the consumption of inhibitor. It was shown that under certain conditions the equation describing the consumption of inhibitor converts it into extremely simple limit cases. Finally the possibility of the dilatometric determination of the inhibition period was examined.

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, I.

Кинетика одноступенчатого ингибирования

Ф. ТЮДЁШ и Н. И. СМІРНОВ

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 31 мая 1957 г.

Резюме

Авторы изучали кинетику одноступенчатого ингибирования термополимеризации радикального механизма. Применяя принцип Боденштейна, они вывели уравнение концентрации активных центров ; в связи с этим ввели новую постоянную (β), с помощью которой можно охарактеризовать действие ингибитора лучше, чем конвенциональным отношением k_5/k_2 . Авторы вывели две основные зависимости : первая связана с изменением конверсии, а вторая описывает кинетику расходования ингибитора. Также было доказано, что уравнение, описывающее расходование ингибитора в известных условиях переходит в очень простые предельные случаи. Последним был рассмотрен вопрос dilatометрического определения периода ингибирования.

Ferenc Tüdös, Budapest, XIV., Hungária körút 114.

N. I. SMIRNOW, Leningrad.



KINETIK DER INHIBITION DER THERMISCHEN STYROLPOLYMERISATION, II.

MECHANISMUS DER IN ZWEI STUFEN VERLAUFENDEN INHIBITION

F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

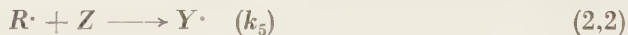
Eingegangen am 31. Mai 1957*

Bei der durch Chinone inhibierten Polymerisation des Styrols kam COHEN [1] zu dem Ergebnis, daß als Produkt der Inhibition Hydrochinonäther gebildet werden, die im allgemeinen die spätere Geschwindigkeit der Polymerisation nicht beeinflussen. Die Bildung der Hydrochinonäther vollzieht sich laut Meinung dieses Autors nach folgender Reaktionsgleichung:

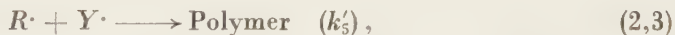


d. h. die Reaktion verläuft über ein semichinoidales Radikal in zwei aufeinander folgenden Stufen. Auch die Messungen von BEVINGTON [2] ergaben ähnliche Resultate. Obzwar beide Autoren initiierte Polymerisationen untersuchten, ist es wahrscheinlich, daß die Inhibitionsreaktion auch bei der Thermopolymerisation in einer analogen Weise verläuft.

Es ist somit zweckdienlich, auch den Mechanismus der in zwei Stufen verlaufenden Inhibition einer kinetischen Untersuchung zu unterziehen. Schematisch kann der Vorgang durch die beiden folgenden Reaktionen beschrieben werden:



und



wobei $Y\cdot$ den Zwischenprodukt-Inhibitor bedeutet. Wenn auch die übrigen elementaren Reaktionen [4] der Thermopolymerisation in Betracht gezogen werden, so wird der Vorgang durch das folgende Differentialgleichungssystem beschrieben:

$$-dm/dt = k_1 m^2 + k_2 mr \quad (2,4)$$

$$-dz/dt = \alpha k_5 zr \quad (2,5)$$

$$dy/dt = k_5 zr - k'_5 yr \quad (2,6)$$

$$dr/dt = k_{11} m^2 - k_5 zr - k'_5 yr - k_4 r^2, \quad (2,7)$$

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 8. November 1957.

wobei y die Konzentration des Zwischenprodukt-Inhibitors bedeutet. Durch Zusammenziehung und Integration der Gleichungen (2,5 und 2,6) ergibt sich :

$$y = \frac{z}{\kappa(\varepsilon - 1)} \{1 - \zeta^{\varepsilon-1}\}, \quad (2,8)$$

wobei $\varepsilon = k'_5/k_5\kappa$. Gl. (2,8) wurde zum erstenmal von BARTLET und KWART [3] abgeleitet. Von diesen Autoren wurde jedoch der Fall untersucht, in dem $\varepsilon < 1$ und $\kappa = 1$ ist.

Eine nähere Prüfung der Gl. (2,8) ergibt, daß für $\varepsilon \gg 1$ und $\zeta < 1$:

$$y \cong \frac{z}{\kappa(\varepsilon - 1)} \cong \frac{z}{\kappa \varepsilon} = \frac{k_5}{k'_5} z \quad (2,9)$$

Diese Gleichung beweist, daß bei Erfüllung der vorangehenden Bedingungen auf Gl. (2,6) das BODENSTEINSche Prinzip angewendet werden kann, d. h.

$$dy/dt = 0 \quad (2,10)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2,7 und 2,9) ergibt sich :

$$dr/dt = k_{11} m^2 - 2 k_5 z r - k_4 r^2 \quad (2,11)$$

Diese Gleichung ist dieselbe wie Gl. (1,18), falls der stöchiometrische Koeffizient : $\mu = 2$ ist. Mit anderen Worten : Dieser Mechanismus kann unter entsprechenden Bedingungen auf den einfachsten Fall der Inhibition zurückgeführt werden. Daß hierbei der stöchiometrische Koeffizient, $\mu = 2$ ist, versteht sich von selbst.

Das Problem gestaltet sich wesentlich komplizierter, wenn die Bedingung $\varepsilon \gg 1$ nicht erfüllt wird. Die Konzentration der freien Radikale läßt sich leicht berechnen, wenn Gl. (2,8) in Gl. (2,7) eingesetzt und auf die letztere das BODENSTEINSche Prinzip angewendet wird :

$$r = r_{\text{stat}} \{ \sqrt{1 + G^2(\zeta)} - G(\zeta) \}, \quad (2,12)$$

wobei

$$G(\zeta) = \varphi_0 \zeta \left\{ 1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} (1 - \zeta^{\varepsilon-1}) \right\} \quad (2,13)$$

Die Konzentration der freien Radikale nimmt bei einem gewissen Wert von $\zeta = \zeta_{\text{min}}$ einen minimalen Wert an. Die Gleichung :

$$dr/d\zeta = r_{\text{stat}} G'(\zeta) \left\{ \frac{G(\zeta)}{\sqrt{1 + G^2(\zeta)}} - 1 \right\} = 0 \quad (2,14)$$

wird in der Tat erfüllt, wenn

$$G'(\zeta) = \frac{2\varepsilon - 1}{\varepsilon - 1} - \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon - 1} \zeta_{\text{min}}^{\varepsilon-1} = 0 \quad (2,15)$$

(Der Klammerausdruck der Gl. (2,14) ist bei $\zeta > 0$ stets positiv). Aus Gl. (2,15) folgt, daß

$$\zeta_{\min} = \sqrt[r-1]{\frac{2\varepsilon - 1}{\varepsilon^2}} \quad (2,16)$$

Da diese Gleichung wenn $\varepsilon > 1$ eine Wurzel besitzt, wird auch die Funktion $r = r(\zeta)$ ein Minimum aufweisen. (Die Behauptung, daß die Funktion $r(\zeta)$ in diesem Punkt in der Tat ein Minimum aufweist, ergibt sich aus der Prüfung des zweiten Differentialquotienten). Offenbar wird bei $\zeta = \zeta_{\min}$ auch die Funktion

$$\psi' = d/dt \psi = k_2 r(\zeta) \quad (2,17)$$

ein Minimum aufweisen, und folglich besitzen die Funktionen $\psi = f(t)$ und $\xi^{-1} = f(t)$ Inflexionspunkte. Dieses Resultat kann als Kriterium des Stufenmechanismus dienen.

Der Wert von ζ_{\min} hängt ausschließlich von ε ab, wie dies aus der Formel (2,16) hervorgeht. Es ist interessant, daß

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 1} \zeta_{\min} = 1 \quad (2,18)$$

und

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \zeta_{\min} = 1 \quad (2,19)$$

ist.

In diesen Fällen gehört der Inflexionspunkt der Funktion ψ zu dem Zeitpunkt $t = 0$, und die einzelnen Kurven weisen daher den gleichen »glatten« Verlauf wie bei der einstufigen Inhibition auf. Indessen gilt für $1 < \varepsilon < \infty$, so ist

$$\zeta_{\min} < 1, \quad (2,20)$$

und ζ_{\min} wird dann ein minimaler Wert zukommen, wenn ε der folgenden Relation genügen wird:

$$\varepsilon \log \frac{\varepsilon^2}{2\varepsilon - 1} = 1 \quad (2,21)$$

Die Wurzel dieser Gleichung (ε_0) ist:

$$\varepsilon_0 = 2,40 \quad (2,22)$$

und der minimale Wert von ζ_{\min} ist:

$$\zeta_{\min} \big|_{\varepsilon = \varepsilon_0} = 0,743 \quad (2,23)$$

Der Verlauf der Funktion $\zeta_{\min} = f(\varepsilon)$ ist in Abb. 1 dargestellt.

Bis jetzt wurde der Fall $\varepsilon \geq 1$ untersucht; wenn $\varepsilon < 1$, dann wird die Wurzel der Gl. (2,16), $\zeta_{\min} > 1$, was selbstredend keine physikalische Bedeutung hat. Folglich weisen in diesem Falle auch die Funktionen $r = r(\zeta)$ und $\psi' = f(\zeta)$ kein Minimum auf, sie verlaufen vielmehr monoton. Als experimentelle Beweise dieses Satzes können die Messungen von BARTLETT und KWART [3] dienen.

Offenbar gilt die Gl. (1,31) auch in diesem Falle, da sie sich aus den Gleichungen (1,16 und 1,17) ergibt, welche auch für diesen Mechanismus unverändert gültig bleiben.

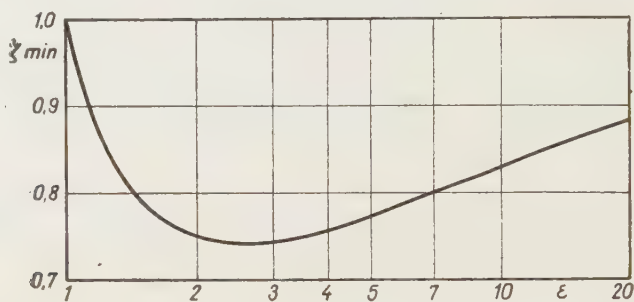


Abb. 1

Schließlich sollte noch die Funktion $\zeta = f(t)$ mit Hilfe der Gleichungen (2,5 und 2,12) abgeleitet werden. Die Integration der sich hierbei ergebenden Differentialgleichung stößt indessen auf große Schwierigkeiten, so daß die Lösung des Problems durch eine Näherungsgleichung zweckmäßiger erscheint. Wenn $G(\zeta) \gg 1$ ist, so kann die Gleichung des Zwischenproduktes folgendermaßen vereinfacht werden:

$$r \simeq \frac{r_{\text{stat}}}{2 G(\zeta)} \quad (2,24)$$

Wird der letztere Ausdruck in Gl. (2,5) eingesetzt, so wird bei der Integration folgende Formel erhalten:

$$\frac{2\varepsilon - 1}{\varepsilon - 1} (1 - \zeta) - \frac{1}{\varepsilon - 1} (1 - \zeta^\varepsilon) = \frac{k_1 m_0^2}{z_0} t, \quad (2,25)$$

bei den Anfangsbedingungen von $t = 0$ und $\zeta = 1$. Mit Hilfe dieser Formel läßt sich die Dauer der Inhibitionsperiode leicht bestimmen: im Zeitpunkt $t = t_i$ ist $\zeta = 0$, und daher

$$t_i = \frac{2 z_0}{k_1 m_0^2} \quad (2,26)$$

Das ist indessen nichts anderes als Gl. (1,42) mit dem Wert, für $\mu = 2$. Mit Hilfe der Gl. (2,25) kann die Relation $\zeta = f(t)$ und mit Hilfe der letzteren die Funktion $\psi = f(t)$ leicht berechnet werden. Einige Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Fig. 2 dargestellt. (Die zur Berechnung verwendeten Werte der Konstanten sind: $t_i = 200$ und $\delta = 100$).

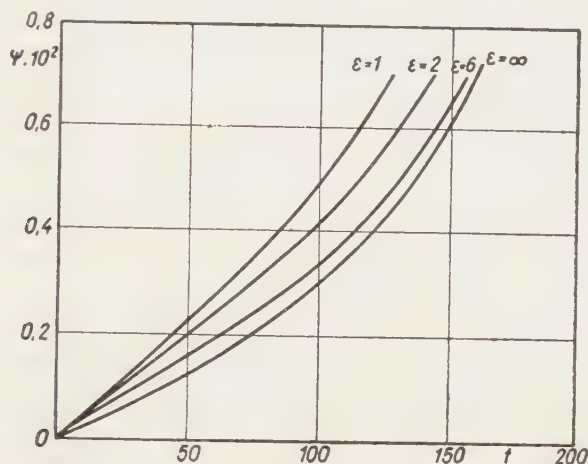


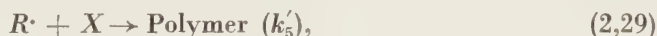
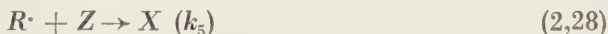
Abb. 2

Der zu dem Werte $\zeta = \zeta_{\min}$ gehörende Zeitpunkt, t_{\min} , hängt von der Anfangskonzentration des Inhibitors linear ab, wie dies mit Hilfe der Gleichungen (2,16 und 2,25) leicht bewiesen werden kann:

$$t_{\min} = \text{konst. } z_0 \quad (2,27)$$

Dieses letztere Resultat kann als Kriterium des zweistufigen Mechanismus betrachtet werden.

Es soll noch auf den speziellen Fall des zweistufigen Mechanismus eingegangen werden, wo $\epsilon \ll 1$ ist. Es kann nämlich oft beobachtet werden, daß nach dem Ablauf der Inhibitionsperiode die stationäre Geschwindigkeit des Vorganges kleiner als die des nicht inhibierten Vorganges ist. Dieser Effekt kann offenbar darauf zurückgeführt werden, daß das in der Reaktion zwischen dem Inhibitor und dem freien Radikal gebildete Produkt noch nicht vollständig inaktiv ist, vielmehr kann es — wenn auch mit geringer Geschwindigkeit — mit weiteren aktiven Zentren reagieren. Ein solcher sekundärer Verzögerungseffekt (Retardeffekt) kann am einfachsten durch die beiden folgenden elementaren Reaktionen dargestellt werden:



wobei X das gebildete Retardermolekül bedeutet. Diesen Retardeffekt berücksichtigend, nehmen wir an, daß die Reaktion (2,29) verhältnismäßig langsam verläuft, so daß die Abnahme des gebildeten Retarders vernachlässigt werden kann. Auf Grund des vorangehenden kann der Vorgang mit dem folgenden Differentialgleichungssystem beschrieben werden:

$$-dm/dt = k_1 m^2 + k_2 m r \quad (2,30)$$

$$-dz/dt = \kappa k_3 z r \quad (2,31)$$

$$dx/dt = \kappa k_5 z r \quad (2,32)$$

$$dr/dt = k_{11} m^2 - k_3 z r - k_5 x r - k_4 r^2 \quad (2,33)$$

Die Konzentration des Retarders kann aus Gleichungen (2,31 und 2,32) leicht bestimmt werden:

$$x = z_0 - z \quad (2,34)$$

Mit Hilfe der letzten Gleichung kann die Konzentration der freien Radikale bestimmt werden:

$$r = r_{\text{stat}} \{ \sqrt{1 + \vartheta^2} - \vartheta \}, \quad (2,35)$$

wobei

$$\vartheta = \beta' z_0 + (\beta - \beta') z \quad (2,36)$$

und

$$\beta' = \frac{k'_5}{2m\sqrt{k_{11}k_4}} \cong \frac{k'_5}{2m_0\sqrt{k_{11}k_4}} \quad (2,37)$$

Wird der Ausdruck (2,35) in die Differentialgleichung (2,31) eingesetzt, so erhält man nach Integration:

$$\begin{aligned} & \vartheta + \sqrt{1 + \vartheta^2} + \beta' z_0 \log(\vartheta - \beta' z_0) (\sqrt{1 + \vartheta^2} - \vartheta) - \\ & - \sqrt{1 + (\beta' z_0)^2} \operatorname{Arsh} \frac{1 + \beta' z_0 \vartheta}{\vartheta - \beta' z_0} = \text{Konst} - Bt, \end{aligned} \quad (2,38)$$

wobei die Integrationskonstante aus den Anfangsbedingungen bestimmt werden kann ($t = 0$, $\vartheta = \vartheta_0 = \beta z_0$). Diese Gleichung ist das Analogon zu (1,35) und beschreibt die Konzentrationsänderung des Inhibitors als Funktion der Zeit. Indessen ist diese Gleichung wegen ihrer impliziten Form und Kompliziertheit für praktische Zwecke ungeeignet. Da für $\beta' = 0$ (d. h. ohne Retardeffekt) die Gleichung in (1,35) übergeht, so kann erwartet werden, daß für genügend kleine Werte von β' in erster Näherung die Gl. (1,35) gültig ist und die daraus ableitbaren Formeln gelten werden. Da Gl. (1,31) auch in diesem Fall unverän-

dert gültig bleibt, kann die Konstante δ in erster Näherung wie bisher berechnet werden. Für geringe Werte von ϑ wird Gl. (2,38) wesentlich vereinfacht:

$$\{\sqrt{1 + (\beta' z_0)^2} + \beta' z_0\} \log (\vartheta - \beta' z_0) = \text{Konst} - Bt \quad (2,39)$$

Wird der letztere Ausdruck in Gl. (1,33) eingesetzt, so wird die Asymptote der Funktion ψ erhalten:

$$\psi = \text{Konst} + \frac{Km_0}{\sqrt{1 + (\beta' z_0)^2} + \beta' z_0} t, \quad (2,40)$$

durch welche die zweite, retardierte Phase des Vorgangs beschrieben wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde derjenige Fall der Inhibition untersucht, in dem der Inhibitor mit dem freien Radikal in zwei aufeinanderfolgenden Stufen reagiert. Es wurde nachgewiesen, daß bei gewissen Werten von ε die Funktion $\psi = f(t)$ einen Inflexionspunkt hat. Bei hohen ε -Werten hingegen verlaufen die kinetischen Kurven des Vorgangs in der gleichen Weise wie im Falle der einstufigen Inhibition. Es wurden auch die kinetischen Gleichungen des sekundären Retardeffektes abgeleitet.

LITERATUR

1. S. G. COHEN: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1057 (1947).
2. J. C. BEVINGTON, N. A. GHANEM, H. W. MELVILLE: J. Chem. Soc. (London) **1955**, 2822.
3. P. D. BARTLETT, H. KWART: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3969 (1952).
4. F. TUDÓS, N. I. SMIRNOV: Acta Chim. Hung. **15**, 389 (1958).

KINETICS OF THE INHIBITION OF THE THERMAL POLYMERISATION OF STYRENE, II.

Mechanism of the two-step inhibition

F. TUDÓS and N. I. SMIRNOV

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 31, 1957.

Summary

The case of inhibition when the inhibitor reacts with the free radicals in two consecutive steps, has been investigated. It was proved that at certain values of ε the correlation $\psi = f(t)$ has an inflexion point. At great values of ε , in turn, the kinetical curves of the process have shapes similar to those in the case of a one-step inhibition. The kinetical equations of the secondary retarding action were derived as well.

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, II.

Механизм двухступенчатого ингибирования

Ф. ТЮДЁШ и Н. И. СМІРНОВ

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 31 мая 1957 г.

Резюме

Авторы изучали случай ингибирования, когда ингибитор реагирует со свободными радикалами в двух последовательных актах. Показали, что при определенном значении ϵ зависимость $\psi = f(t)$ имеет точку перегиба. В то же время, при больших значениях ϵ кинетические кривые процесса показывают такой же ход, как в случае одноступенчатого ингибирования. Авторы вывели также кинетические уравнения вторичного замедляющего действия.

Ferenc Tüdős, Budapest, XIV., Hungária körút 114.

N. I. SMIRNOW, Leningrad.

KINETIK DER INHIBITION DER THERMISCHEN STYROLPOLYMERISATION, III.

KINETIK DER KOPOLYMERISATION DES INHIBITORS

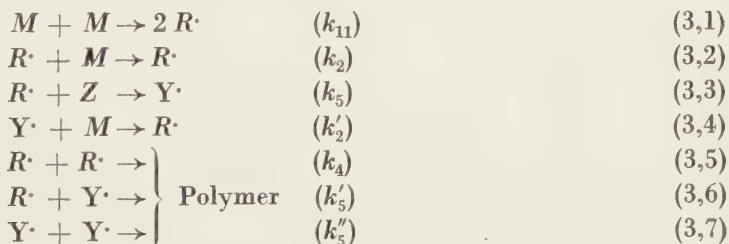
[F. TÜDÖS und N. I. SMIRNOW

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 31. Mai 1957*

MELVILLE und WATSON [1] machten bei ihren Untersuchungen der mit Chinonen inhibierten thermischen Styrolpolymerisation eine interessante Beobachtung: sie konstatierten, daß bei verhältnismäßig hohen Chinonkonzentrationen die Länge der Inhibitionsperiode als Funktion der Konzentration des Inhibitors langsamer anwächst, als es auf Grund der linearen Gesetzmäßigkeit erwartet werden könnte. Um die relative Verkürzung der Inhibitionsperiode zu erklären, nahmen genannte Autoren an, daß das Chinon die Polymerisation des Styrols nicht nur inhibiert, sondern sich auch mit den freien Polystyrolradikalen kopolymerisiert. Auf anderem Wege, jedoch zu der nämlichen Hypothese gelangten auch MAYO und GREGG [2].

In der jüngsten Vergangenheit gelang es BEVINGTON und seinen Mitarbeitern [3], durch Verwendung von radioaktivem Benzochinon auch chemisch nachzuweisen, daß unter gewissen Bedingungen das Benzochinon mit dem Styrol in der Tat kopolymerisiert. Es stellte sich nämlich bei der Untersuchung des während der Inhibitionsperiode gebildeten Polymers heraus, daß ein Polymermolekül im Durchschnitt zwei Chinonmoleküle enthält. Es wurde somit offenbar, daß die während der Inhibition gebildeten reaktionsfähigen semichinoidalen Radikalen nicht nur mit den im System anwesenden Polystyrolradikalen, sondern auch mit den in verhältnismäßig hohen Konzentrationen gegenwärtigen Monomermolekülen zu reagieren fähig sind. Der Mechanismus des Vorganges kann schematisch folgendermaßen beschrieben werden:



* Vorgelegt von Z. Csűrös am 8. November 1957.

Im Interesse der Vollständigkeit wurde hierbei, neben der eigentlichen Kopolymerisationsreaktion (3,4), auch der etwaige bimolekulare Abbruch der semichinoidalen Radikalen berücksichtigt. Wenn gleichzeitig $k'_2 = 0$ und $k''_5 = 0$ sind, so geht dieser Mechanismus in den Fall der zweistufigen Inhibition über. Wenn ferner die Reaktionen (3,4) und (3,7) langsam verlaufen, so kann erwartet werden, daß der Vorgang in erster Näherung durch die Gesetzmäßigkeiten der zweistufigen Inhibition beschrieben wird.

Auf Grund des obigen Mechanismus kann folgendes Differentialgleichungssystem angeschrieben werden :

$$-dm/dt = k_1 m^2 + k_2 m r + k'_2 y m \quad (3,8)$$

$$-dz/dt = \alpha k_5 z r \quad (3,9)$$

$$dy/dt = k_5 z r - k'_2 m y - k'_5 y r - k''_5 y^2 \quad (3,10)$$

$$dr/dt = k_{11} m^2 + k'_2 m y - k_5 z r - k'_5 y r - k_4 r^2 \quad (3,11)$$

Dieses Gleichungssystem ist äußerst kompliziert und so bedarf es zu seiner Lösung gewisser vereinfachender Annahmen. MELVILLE und WATSON [1] bedienen sich bei Durchführung der Berechnungen zweier, in der Theorie der Kopolymerisation allgemein üblicher Vernachlässigungen :

$$d/dt (r + y) = 0, \quad (3,12)$$

was nichts anderes als die Anwendung des Prinzips des stationären Zustandes bedeutet, und

$$k_5 z r = k'_2 m y, \quad (3,13)$$

d. h.,

$$y = \frac{k_5 z}{k'_2 m} r \quad (3,14)$$

Mit Hilfe dieser beiden Annahmen kann die Konzentration der aktiven Zentren leicht angegeben werden :

$$r = \frac{r_{\text{stat}}}{\sqrt{1 + \omega \eta + \omega' \eta^2}}, \quad (3,15)$$

wobei

$$\eta = \frac{k_5 z}{k_2 m} \cong \frac{k_5 z}{k_2 m_0}, \quad (3,16)$$

$$\omega = \frac{2 k'_5 k_2}{k_4 k'_2} \quad \text{und} \quad \omega' = \frac{k''_5}{k_4} \left(\frac{k_2}{k'_2} \right)^2, \quad (3,17 \text{ u. } 18)$$

mit deren Hilfe die Polymerisationsgeschwindigkeit leicht berechnet werden kann :

$$-dm/dt = k_1 m^2 + K m^2 \frac{1 + \eta}{\sqrt{1 + \omega \eta + \omega' \eta^2}} = k_1 m^2 + K m^2 \cdot H(\eta) \quad (3,19)$$

Dieser Ausdruck ist im Grunde genommen mit dem von MELVILLE und WATSON abgeleiteten identisch. (Diese Autoren nahmen bei der Ableitung der Geschwindigkeitsformel noch einige Vernachlässigungen zweiten Ranges vor). Eine ähnliche Geschwindigkeitsgleichung wurde bei der Untersuchung des Mechanismus der homogenen Kettenkatalyse und der Inhibition von SZABÓ und Mitarbeitern [4] abgeleitet. Da von diesen Autoren eine Funktion von Art $H(\eta)$ analysiert wurde, wollen wir dieses Problem nur kurz streifen.

Von den vier möglichen Beeinflussungen interessiert uns nur der Fall, wenn $\omega > 2\omega'$ und $\omega > 2$. Es wird nämlich die »abnehmende Inhibition« eben durch diese Bedingungen gekennzeichnet. Unter diesen Bedingungen besitzt die Funktion $H(\eta)$ ein Minimum an der Stelle:

$$\eta_{\min} = \frac{\omega - 2}{\omega - 2\omega'} \quad (3,19)$$

Bei hohen Werten von η hingegen konvergiert die Funktion $H(\eta)$ gegen einen Grenzwert:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} H(\eta) = 1/\sqrt{\omega'} \quad (3,20)$$

Im Falle eines starken Inhibitors muß die Bedingung $\omega' \gg 2$ erfüllt werden, und in diesem Fall kann $H(\eta)$ ein wenig vereinfacht werden:

$$H(\eta) \cong \frac{1 + \eta}{\sqrt{\omega\eta + \omega'\eta^2}}, \quad (3,21)$$

folglich

$$\eta_{\min} \cong \frac{\omega}{\omega - 2\omega'} \quad (3,22)$$

und

$$H(\eta_{\min}) = \frac{2}{\omega} \sqrt{\omega - \omega'} < 1 \quad (3,23)$$

Die Länge der Inhibitionsperiode kann mit Hilfe der Gleichungen (3,9 und 3,15) in der üblichen Weise bestimmt werden:

$$t_i = \frac{1}{B} \left\{ \sqrt{\omega\eta_0 + \omega'\eta_0^2} + \frac{\omega}{\omega'} \log \left| \frac{\omega'}{\omega} \left(\sqrt{\eta_0} + \sqrt{\frac{\omega}{\omega'}\eta_0} \right) \right| \right\} \quad (3,24)$$

Schließlich wird für ψ aus den Gleichungen (3, 8, 9 und 13) folgender Ausdruck erhalten:

$$\psi = \delta^{-1} \log \zeta^{-1} + \frac{z_0}{\alpha m_0} (1 - \zeta) \quad (3,25)$$

Zum Schluß sei noch bemerkt: für den Fall $k'_2 = 0$ kann diese Methode nicht verwendet werden, da sie zu dem Widerspruch von $k_5 z r = 0$ führt. Da alle weiteren Schlußfolgerungen, die aus der Theorie abgeleitet werden können, mit Hilfe der Gl. (3,13) gezogen wurden, ist es klar, daß für $k'_2 = 0$ und $k''_5 = 0$ die abgeleiteten Gleichungen nicht in die entsprechenden Gleichungen der zweistufigen Inhibition übergehen.

Indessen können wesentlich verschiedene Ergebnisse erzielt werden, wenn man versucht, das Problem bei Nichtbeachtung der Gl. (3, 13) zu lösen. An Hand der zweistufigen Inhibition erscheint es als logisch, anzunehmen, daß das BODEN-STEINSche Prinzip auf die Differentialgleichungen der beiden Zwischenprodukte angewendet werden darf, d. h.

$$dr/dt = 0 \quad (3,26)$$

und

$$dy/dt = 0 \quad (3,27)$$

Diese Bedingung wurde auch von KICE [5, 6] bei der Untersuchung der durch Chinone inhibierten Polymerisation des Methylmethakrylats angewendet. Seine kinetischen Gleichungen können jedoch nur dann benützt werden, wenn die Konzentration des Inhibitors im Laufe des Vorganges konstant bleibt (Retardierung).

Das Problem bleibt indessen noch immer recht kompliziert, und es bedarf somit noch weiterer Vereinfachungen. Nach den Angaben der vorliegenden Literatur ist die Rekombination der semichinoidalen Radikale äußerst unwahrscheinlich, da sich im Laufe der Reaktion Peroxyd bilden würde [3], und außerdem Produkte dieser Art experimentell nicht vorgefunden wurden. Folglich:

$$k''_5 \cong 0 \quad (3,28)$$

Ferner kann auch die Reaktion (3,5) vernachlässigt werden, solange

$$z \gg \frac{k_4}{k_5} r \text{ ist.} \quad (3,29)$$

Die Differentialgleichungen (3,10 und 3,11) gehen somit in die beiden algebraischen Gleichungen über:

$$k_5 z r - k'_2 m y - k'_5 y r \cong k_5 z r - k'_2 m_0 y - k'_5 y r = 0 \quad (3,30)$$

$$k_{11} m^2 - 2 k'_5 r y \cong k_{11} m_0^2 - 2 k'_5 r y = 0, \quad (3,31)$$

aus welchen Gleichungen die Konzentration der aktiven Zentren berechnet werden kann:

$$y = \frac{k_{11} m_0^2}{2 k'_5 r} = \frac{k_5 z r}{k'_2 m_0 + k'_5 r} \quad (3,32)$$

und

$$r = \frac{a}{z} \{1 + \sqrt{1 + cz}\}, \quad (3,33)$$

wobei

$$a = \frac{k_{11} m_0^2}{4 k_5} \quad \text{und} \quad c = 8 \frac{k'_2 k_5}{k_{11} k'_5 m_0}$$

Es lohnt sich Gl. (3,32) näher zu untersuchen. Offenbar gilt nämlich die übliche Gleichung (3,13) der Kopolymerisationstheorie dann und nur dann, wenn $k'_2 m_0 \gg k'_5 r$ ist. Diese letztere Ungleichung wird indessen nur dann erfüllt, wenn z genügend hohe Werte annimmt. Nach Gl. (3,33) gilt nämlich :

$$\lim_{z \rightarrow \infty} r(z) = 0$$

Aus dem Vorangehenden geht klar hervor, daß auf dem Gebiete der kleinen Inhibitorkonzentrationen die mit Hilfe der Gl. (3,13) abgeleiteten Gleichungen prinzipiell nicht gelten können.

Die kinetische Gleichung des Inhibitorverbrauchs wird leicht gefunden, indem der Ausdruck (3,33) in die Gl. (3,9) eingesetzt wird :

$$-dz/dt = \kappa k_5 a \{1 + \sqrt{1 + cz}\} \quad (3,34)$$

Nach Integration erhalten wir :

$$I(z) \equiv \sqrt{1 + cz} - 1 + \log 2 \frac{\sqrt{1 + cz} - 1}{cz} = \text{konst} - \frac{k_1 m_0^2 c}{8} t \quad (3,35)$$

(Die Integrationskonstanten werden aus den Anfangsbedingungen in der üblichen Weise ermittelt.) Unter den üblichen Bedingungen kann auch die Länge der Inhibitionsperiode bestimmt werden :

$$t_i = \frac{8}{k_1 m_0^2 c} \left\{ \sqrt{1 + cz_0} - 1 + \log 2 \frac{\sqrt{1 + cz_0} - 1}{cz_0} \right\} \quad (3,36)$$

Merkwürdigerweise wird die Funktion $I(z_0)$ — wenn $cz_0 \ll 1$ — wesentlich vereinfacht : $I(z_0) \cong 1/4 cz_0$ und daher

$$t_i = \frac{2 z_0}{k_1 m_0^2} \quad (3,37)$$

Das ist aber nichts anderes als Gl. (2,26).

Es soll noch das Verhalten von ψ und $d\psi/dt$ als Funktion der Konzentration des Inhibitors untersucht werden. Durch eine geringfügige Umformung der Gl. (3,8) erhalten wir den folgenden Ausdruck :

$$\psi' = d/dt \psi = k_2 r + k'_2 y, \quad (3,38)$$

der mit Hilfe der Gl. (3,32) umgeformt werden kann :

$$\psi' = k_2 r + \frac{k_{11} k_2' m_0^2}{2 k_5'} \frac{1}{r} \quad (3,39)$$

Die Funktion ψ' — die während der Inhibitionsperiode in erster Näherung der Polymerisationsgeschwindigkeit gleich ist — weist bei einer bestimmten Konzentration von $z = z_{\min}$ ein Minimum auf. Die Gleichung :

$$d/dz \psi' = \left\{ k_2 - \frac{k_2' k_{11} m_0^2}{2 k_5'} \frac{1}{r^2} \right\} dr/dz = 0 \quad (3,40)$$

wird nämlich durch den Wert

$$r_{\min} = \sqrt{\frac{k_{11} k_2'}{2 k_5'}} m_0 \quad (3,41)$$

erfüllt. Die zur minimalen Geschwindigkeit gehörende Konzentration des Inhibitors beträgt :

$$z_{\min} = \frac{k_2}{k_5'} \left\{ m_0 + \frac{k_5'}{k_2'} r_{\min} \right\} \quad (3,42)$$

Bei der Konzentration von $z = z_{\min}$ weist daher die Funktion ψ' ein Minimum, die Funktion ψ einen Inflexionspunkt auf. Der Wert des Inflexionspunktes wird aus folgendem Ausdruck ermittelt :

$$t_{\text{infl}} = \frac{2}{k_5' ac} \{ I(z_0) - I(z_{\min}) \} \quad (3,43)$$

Offenbar wird die Funktion ψ nur in dem Falle einen wirklichen Inflexionspunkt aufweisen, wenn $z_0 > z_{\min}$ ist. (Wenn $z_0 < z_{\min}$ ist, dann ist $t_{\text{infl}} < 0$, was selbstredend keine physikalische Bedeutung besitzt.)

Der Vollkommenheit halber sollte noch die Integration der Gl. (3,38) ausgeführt werden. Die durch die Integration gewonnene Formel ist jedoch infolge ihrer Kompliziertheit zu praktischen Berechnungen ungeeignet.

Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Berechnungsmethoden ergibt, daß an der ψ' -Kurve nach beiden Methoden ein Minimum erwartet werden kann. Für die Länge der Inhibitionsperiode werden durch die beiden Methoden verschiedene Ergebnisse erhalten. Welche von beiden die Versuchsergebnisse besser wiedergibt, kann selbstredend nur auf experimentellem Wege entschieden werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Kinetik der Kopolymerisation des Inhibitors untersucht. Die Berechnungen wurden mittels zweier Methoden durchgeführt: a. Unter Berücksichtigung der üblichen Vernachlässigungen der Theorie der Kopolymerisation und b. unter Verwendung des Prinzips des stationären Zustandes. Die grundlegenden kinetischen Gleichungen wurden mittels beider Methoden abgeleitet. Die unter Verwendung des Prinzips des stationären Zustandes abgelei-

teteten Gleichungen gehen unter bestimmten Bedingungen in die entsprechenden Gleichungen der zweistufigen Inhibition über, wogegen bei den Kopolymerisationsgleichungen dieser Übergang nicht stattfindet. Es stellte sich heraus, daß für $z_0 < z_{\min}$ die Kurven $\psi = f(t)$ einen Inflexionspunkt aufweisen, ferner, daß die Zunahme der Länge der Inhibitionsperiode von der Konzentration des Inhibitors nicht linear abhängt.

LITERATUR

1. H. W. MELVILLE, W. F. WATSON: *Trans. Faraday Soc.* **44**, 886 (1948).
2. F. R. MAYO, R. A. GREGG: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1284 (1948).
3. J. C. BEVINGTON, N. A. GHANEM, H. W. MELVILLE: *J. Chem. Soc.* **1955**, 2822.
4. Z. SZABÓ, P. HUHN, Á. BERG: *Magyar Kém. Folyóirat* **61**, 137 (1955).
5. J. L. KICE: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6274 (1954).
6. J. L. KICE: *J. Polymer Sci.* **19**, 123 (1956).

KINETICS OF THE INHIBITION OF THE THERMAL POLYMERISATION OF STYRENE, III.

Kinetics of the copolymerisation of the inhibitor

F. TÜDÖS and N. I. SMIRNOW

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 31, 1957.

Summary

In the course of investigations of the kinetics of the copolymerisation of inhibitors, two methods of calculation were applied: a) considering the conventional neglects of the copolymerisation theory, and b) using the principle of the stationary state. The fundamental kinetic equations were derived by both methods. The equations derived by the use of the principle of stationary state convert under certain conditions into the correspondent equations of the two-steps inhibition, whereas the copolymerisation equations do not convert into the formers. It was found, that in the case of $z_0 > z_{\min}$ the curves $\psi = f(t)$ show an inflexion point, and further, that the increase of the length of the inhibition period as a function of the concentration of inhibitor is not lineary.

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, III.

Кинетика кополимеризации ингибитора

Ф. ТЮДЁШ и Н. И. СМІРНОВ

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 31 мая 1957 г.

Резюме

Авторы изучали кинетику кополимеризации ингибитора. Кинетические расчеты были проведены двумя методами: а) с учетом обычных пренебрежений теории кополимеризации и б) с использованием принципа стационарного состояния. С помощью обоих методов были выведены основные кинетические уравнения. Уравнения, выведенные применением принципа стационарного состояния, при определенных условиях переходят в соответствующие уравнения двухступенчатого ингибирования, а в то же время уравнения теории кополимеризации не переходят. Выяснилось, что в случае $z_0 > z_{\min}$, кривые $\psi = f(t)$ имеют точку перегиба, и что увеличение длины периода ингибирования в зависимости от концентрации ингибитора не является линейным.

Ferenc Tüdös, Budapest, XIV., Hungária körút 114.

N. I. SMIRNOW, Leningrad.



KINETIK DER INHIBITION DER THERMISCHEN STYROLPOLYMERISATION, IV.

DIE MIT CHINONEN INHIBIERTE THERMISCHE STYROLPOLYMERISATION

F. TUDÓŠ und V. FÜRST

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 31. Mai 1957*

Bei der Erzeugung der Polymerisationskunststoffe und synthetischen Kautschuke werden zur Zeit als Inhibitoren vorwiegend Hydrochinon, p-tertiär-Butylbrenzkatechin und Phenyl- β -naphthylamin (Neozon-D) verwendet. Diese Verbindungen wurden solange für energische Inhibitoren gehalten, bis es BREITENBACH [1] und seinen Mitarbeitern nachzuweisen gelang, daß das Hydrochinon nur dann eine Inhibitionsperiode bewirkt, wenn Luft (oder genauer Sauerstoff) im System vorhanden ist. Auf eine in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführte Polymerisation bleibt das Hydrochinon ohne jegliche Wirkung. DOLGOPLOSK und Mitarbeiter [2] wiesen ganz allgemein nach, daß die effektiven Inhibitoren der Polymerisation nicht die aromatischen mehrwertigen Phenole und sekundären Amine, sondern die bei der Oxydation dieser Verbindungen entstehenden Chinone sind.

Obschon die effektive inhibierende Wirkung der Chinone seit verhältnismäßig langer Zeit bekannt war (OSTROMYSLENSKIJ, 1925 [3]), wurde die Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik der Inhibition erst später von einigen Autoren aufgegriffen. Hier soll in erster Linie auf die Arbeit von FOORD [4] verwiesen werden, der feststellte, daß die Länge der Inhibitionsperiode von der Konzentration des verwendeten Inhibitors linear abhängt. Dieses experimentelle Ergebnis wurde zum erstenmal von GOLDFINGER und seinen Mitarbeitern [5] kinetisch formuliert. BREITENBACH und Mitarbeiter [6, 7] wiesen nach, daß im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen, die Polymerisation auch während der Inhibitionsperiode — wenn auch mit einer verringerten Geschwindigkeit — vor sich geht.

Beschreibung der Versuche

Im experimentellen Teil unserer Arbeit wurde die Wirkung einiger Chinone auf die thermische Polymerisation des Styrols untersucht. Es wurden zur Untersuchung der Kinetik der Inhibition drei Methoden angewandt: die viskosimetrische, dilatometrische und kolorimetrische.

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 8. November 1957.

Das Grundprinzip der viskosimetrischen Methode findet man in der Arbeit von FOORD[4]. Der Großteil unserer Versuche wurde nach der dilatometrischen Methode ausgeführt, zu welchem Zwecke wir einen verhältnismäßig einfachen Dilatometer (Abb. 1) konstruierten.

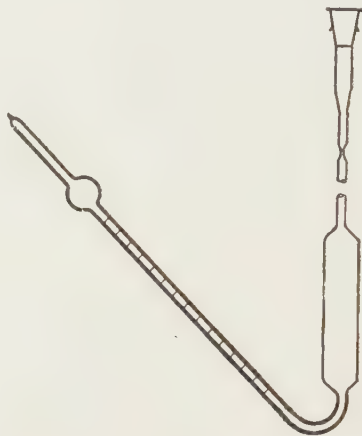


Abb. 1

Die Füllung des Dilatometers wurde in Stickstoffatmosphäre mit Hilfe eines Vakuumdestillationsapparates vorgenommen. Nach der Füllung wurde der Dilatometer an der Zugstelle (Engstelle) abgeschmolzen (die ausführliche Beschreibung des Verfahrens findet sich in der Dissertation [34]). Die derart vorbereiteten Proben wurden in einem Ölthermostat poly-

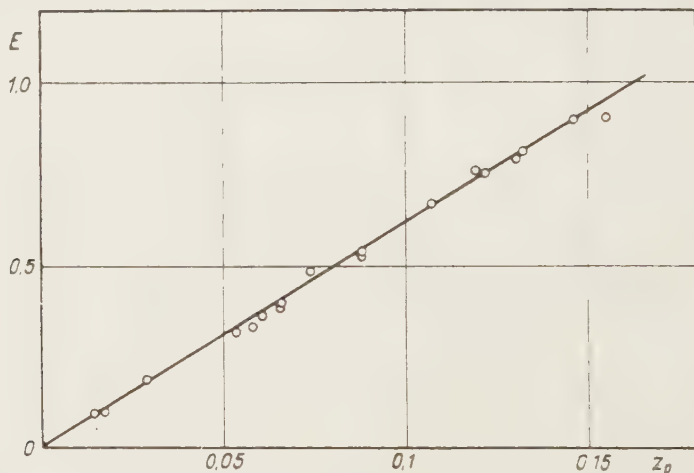


Abb. 2

merisiert. Die Verbrauchsgeschwindigkeit des Phenanthrenchinons wurde auch kolorimetrisch gemessen. Zu diesem Zwecke wurde die Kalibrationskurve der Lösung des Phenanthrenchinons in Styrol aufgenommen (Abb. 2), da wir diese in der Literatur nicht gefunden haben.

Die Messungen wurden mit einem Pulfrich-Photometer, unter Verwendung eines Filters S 42 vorgenommen. Die Konzentration des Phenanthrenchinons (z_0) wurde in der Einheit mg/g Styrol ausgedrückt.

Das zu den Versuchen verwendete Styrol wurde durch Rektifikation des technischen Monomers dargestellt. Zur Rektifikation wurde eine gepackte Kolonne mit einer theoretischen Bodenzahl von ungefähr 50 verwendet und es wurde unter einem Druck von 60 mm Hg eine Fraktion mit dem Siedepunkt von $69,5 \pm 0,5^\circ \text{C}$ gesammelt. Vor Verwendung wurde das im Monomer befindliche Hydrochinon mit einer 10–20%igen Natronlauge entfernt, und nach Trocknung das Monomer im Vakuum redestilliert. Die Brechungsahl des derart gereinigten Styrols ($n_D^{20} = 1,5464\text{--}1,5465$) war mit dem in der Literatur angegebenen Wert identisch [8].

Die erforderlichen Inhibitoren wurden im allgemeinen nach den Vorschriften des *Синтези органических препаратов* (Synthesen organischer Präparate) [11] synthetisiert und sorgfältig gereinigt. Das p-Benzochinon wurde aus Benzol umkristallisiert und im Vakuum zweimal sublimiert. Der Schmelzpunkt betrug 115° gegenüber den Werten der Literatur: von 113--

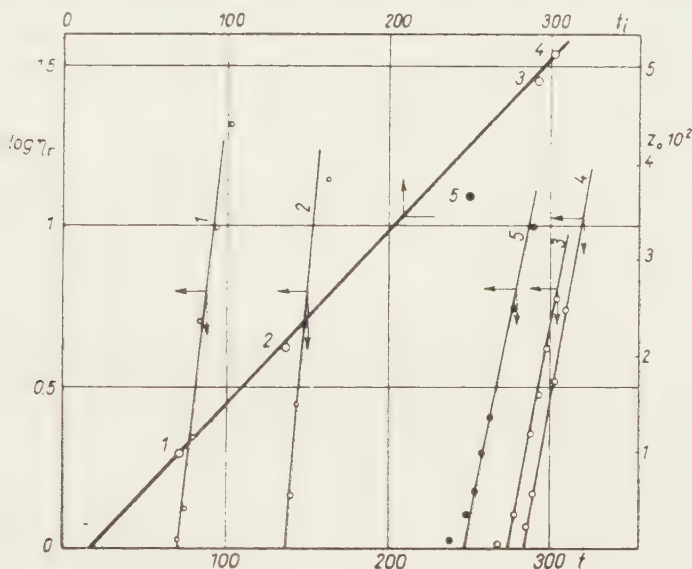


Abb. 3

114° [9] und 116° [11]. Das 9, 10-Anthrachinon wurde über die Bisulfitverbindung [4] gereinigt, die mit verdünnter Mineralsäure zersetzt und aus Benzol zweimal umkristallisiert wurde; Schmelzpunkt $207\text{--}207,5^\circ$ ($206\text{--}207,5^\circ$ [13]). Das Tetrachlorbenzochinon (Chloranil) wurde durch doppelte Vakuumsublimation gereinigt. Der zu den Versuchen verwendete Stickstoff wurde zur Entfernung des Sauerstoffs mit einer ammoniakalischen Cuprochloridlösung gereinigt (KARJAKIN [14]).

Versuchsergebnisse

Unsere Vorversuche wurden mit Benzochinon, bei einer Temperatur von 130° , unter Verwendung der viskosimetrischen Methode vorgenommen. In Anwesenheit des Chinons tritt eine Inhibitionsperiode auf, während deren Verlauf sich die Viskosität des Styrols kaum verändert. Nach dieser Periode nimmt die Viskosität des Styrols schnell zu: es beginnt die Polymerisation. Einige typische Kurven der Werte $\log \eta_r$ (Logarithmus der relativen Viskosität) als Funktion der Zeit (in Minuten) und die Relation $t_i = f(z_0)$ sind in Abb. 3 dargestellt. Wie ersichtlich, stellt die Länge der Inhibitionsperiode eine lineare Funktion der Konzentration des Inhibitors dar, wobei jedoch die Gerade nicht durch den

Ursprung des Koordinatensystems läuft; dies bedeutet eine Abweichung von dem von FOORD [4] erhaltenen Ergebnis. Diese unerwartete Erscheinung kann darauf zurückgeführt werden, daß am Ende der Inhibitionsperiode noch eine geringe Menge unreaktierten Chinons im System zurückbleibt (worauf wir bereits früher hingewiesen haben [15]), welche das Molekulargewicht des sich bildenden Polymers und folglich auch die Viskosität der Lösung stark herabsetzt. Die viskosimetrische Methode indiziert somit die Polymerisation mit einer gewissen Verspätung, und zwar dann, wenn sich ein Polymer von normalem Molekulargewicht bildet. Versuch No. 5 wurde in Anwesenheit von Luft vorgenommen.

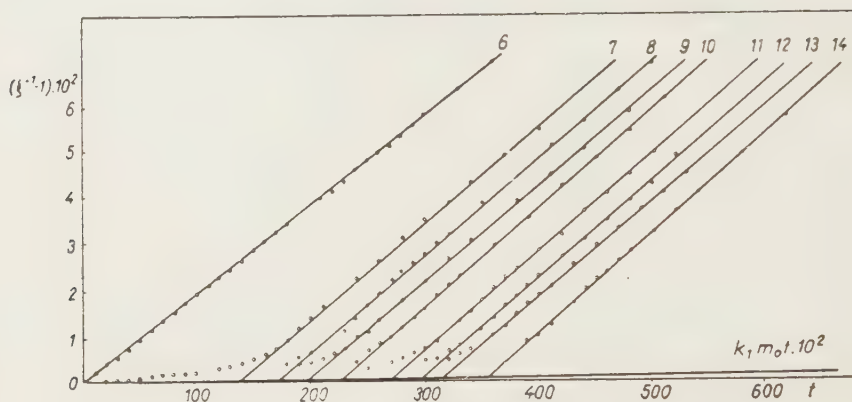


Abb. 4

Wie ersichtlich ist, dauert die Inhibitionsperiode länger als die »normale«. Durch die Gegenwart von Sauerstoff wird das Bild des Vorganges kompliziert. Um dieser Komplikation vorzubeugen, wurden die weiteren Versuche in Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Da die Viskosität des Systems sowohl vom Molekulargewicht des gebildeten Polymers wie auch von der Konzentration des Polymers abhängt, ist es unschwer zu erkennen, daß aus den durch die viskosimetrische Methode aufgenommenen Kurven außer der Länge der Inhibitionsperiode keine weiteren kinetischen Daten ermittelt werden können. Dieser Umstand veranlaßte uns, von der viskosimetrischen zur dilatometrischen Methode überzugehen.

Die erste Meßreihe wurde bei 90° C mit Benzochinon vorgenommen. Die Kurven $\xi^{-1} = f(t)$ sind in Abb. 4 dargestellt.

Es kann festgestellt werden, daß die Kurven $\xi^{-1} = f(t)$ nach der Inhibitionsperiode geradlinig verlaufen. Das bedeutet, daß diese Phase der Reaktion durch Gl. (1,48) richtig beschrieben wird. Versuch Nr. 6 wurde ohne Inhibitor durchgeführt; an dieser Kurve kann keine Induktionsperiode beobachtet werden, was darauf hinweist, daß die Anwendung des BODENSTEINSCHEN Prinzips berechtigt ist. Die Länge der Inhibitionsperiode wird mit Hilfe der Funktionen $\xi^{-1} = f(t)$ und $1 + k_1 m_0 t$ ermittelt. (Das Verfahren stimmt mit dem in [15]

erwähnten überein). Aus den Daten der Tabelle I kann festgestellt werden, daß die Länge der Inhibitionsperiode von der Konzentration des Inhibitors in erster Näherung in der Tat linear abhängt, und daß die Kurve $t_i = f(z_0)$ durch den Ursprung des Koordinatensystems geht. Gl. (1,42) spiegelt somit die Resultate richtig wider. Die grundlegenden kinetischen Konstanten der Versuche wurden in der Tab. I zusammengestellt.

Die in der Tabelle angeführten Konzentrationen des Inhibitors sind in Mol/l ausgedrückt. Zur Ermittlung der Konstanten δ wurden die Werte von ψ aus den Versuchsdaten auf Grund von (1,23) berechnet (der Wert von k_1 wurde mit Hilfe der Gl. (1,42) berechnet; der Wert von μ wurde auf Grund der mit Diphenylpikrylhydrazyl durchgeführten Versuche ermittelt, wobei als Ergebnis

Tabelle I

Nr.	$z_0 \cdot 10^4$	t_i	$\left(\frac{d\zeta^{-1}}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^4$	δ
6.	—	—	2,00	—
7.	7,81	128	2,02	757
8.	9,79	161	2,02	689
9.	11,12	189	2,01	670
10.	14,24	222	2,11	687
11.	17,30	265	2,10	661
12.	18,84	297	2,09	665
13.	20,29	312	2,06	732
14.	23,73	352	2,12	673
Durchschnittswerte			2,07	691

2 erhalten wurde; auf die Einzelheiten dieser Bestimmungen wollen wir später [16] noch zurückkommen). Andererseits kann die Funktion ζ^{-1} mit Hilfe der Gleichungen (1,40 und 1,42) folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\log \zeta^{-1} = -\log \left(1 - \frac{t}{t_i}\right) \quad (4,1)$$

Schließlich wurde die Konstante δ mit Hilfe des Diagramms $\psi = f(\log \zeta^{-1})$ bestimmt. Diese Daten sind in Abb. 5 dargestellt.

Ein analoges Bild ergaben auch die bei 105° C durchgeführten Versuche. Eine besondere Beachtung verdienen die Versuche Nr. 16, 17 und 18, die praktisch mit gleichen Inhibitorkonzentrationen durchgeführt wurden: die Längen der Inhibitionsperioden ergaben sich als praktisch identisch; das beweist die gute Reproduzierbarkeit der Versuche. Die bei der Temperatur von 105° C bestimmten kinetischen Konstanten wurden in Tabelle II zusammengestellt.

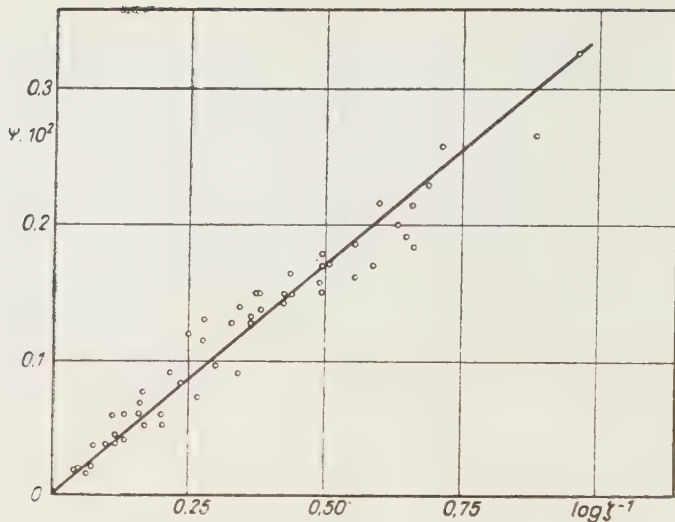


Abb. 5

Tabelle II

Nr.	$z^0 \cdot 10^3$	t_i	$\left(\frac{d\zeta^{-1}}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^4$	δ
15.	—	—	6,24	—
16.	2,64	121	6,23	443
17.	2,65	118,5	6,07	442
18.	2,67	121,5	6,34	(543)
19.	3,10	128	—	459
20.	5,08	225	6,22	475
21.	6,02	244	—	433
22.	9,85	400	6,10	430
23.	10,74	443	6,16	466
Durchschnittswerte			6,19	450

Die bei 120° C mit geringen Inhibitorkonzentrationen ($z_0 < 2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) durchgeführten Versuche zeigen keine Abweichung von den vorhergehenden. Bei höheren Konzentrationen treten indessen systematische Abweichungen auf: die Funktion $\psi = f(\log \zeta^{-1})$, die bisher geradlinig verlief, steigt im Anfang plötzlich an, um dann allmählich in eine Kurve von »normaler« Steilheit überzugehen. Diese Erscheinung wird in Abb. 6 dargestellt.

Eine interessante Erscheinung zeigt sich auch bei der Untersuchung der Funktion ψ' . Werden die Werte der Funktion $(d/dt \psi)_{t \rightarrow 0}$ als die Funktion der Anfangskonzentration des Inhibitors graphisch dargestellt, so erhalten wir eine

ein flaches Minimum aufweisende Kurve. Die Stelle des Minimums liegt bei $z_{\min} \cong 2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. In der uns zur Verfügung stehenden Literatur haben wir

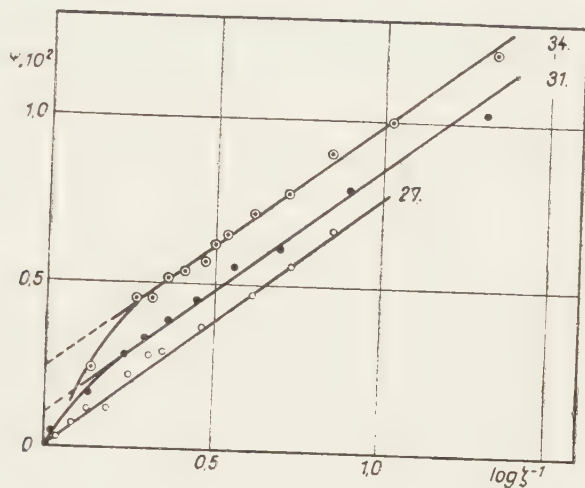


Abb. 6

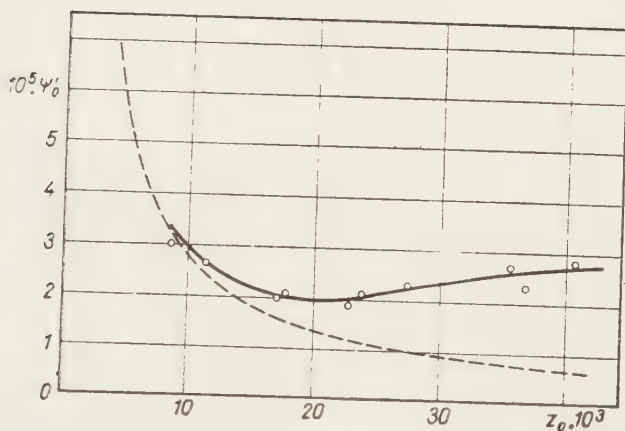


Abb. 7

keinen Hinweis dafür gefunden, daß diese Erscheinung bisher beobachtet worden wäre. Wie bereits im vorstehenden darauf hingewiesen wurde, ist ein Minimum dieser Art dann möglich, wenn die Inhibition in zwei Stufen stattfindet, oder wenn die Inhibition von einer Kopolymerisation begleitet wird. Die Relation $\psi'_0 = f(z_0)$ wurde in Abb. 7 dargestellt.

Auf der Abbildung wird mit strichlierter Linie auch diejenige theoretische Kurve dargestellt, die den Verlauf von ψ'_0 ohne die erwähnten Nebenreaktionen beschreiben würde. Dieser Kurve entspricht die folgende Gleichung:

$$\psi'_0 = \frac{k_1 m_0^2}{\delta \mu} \frac{1}{z_0} = 2,8 \cdot 10^{-7} \frac{1}{z_0} \quad (4,2)$$

Die Anfangsstrecken der beiden Kurven fallen zusammen. Auf dieser Strecke spielt die Nebenreaktion noch keine wesentliche Rolle; bei hohen Konzentrationen macht sich jedoch eine stets stärkere Abweichung von der Kurven der einstufigen Inhibition bemerkbar.

Schließlich wurden in Tabelle III die schon bekannten kinetischen Konstanten dieser Versuche zusammengestellt.

Tabelle III

Nr.	$z_0 \cdot 10^3$	t_i	$z_0/t_i \cdot 10^5$	$\left(\frac{dz}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^3$	δ
24.	—	—	—	1,79	—
25.	2,18	35	(6,23)	1,85	—
26.	5,26	66	7,97	1,81	—
27.	7,68	99	7,76	1,79	300
28.	10,40	130	8,01	—	311
29.	15,93	208	7,67	1,79	314
30.	16,92	217	7,81	1,87	318
31.	20,42	263	7,78	1,89	315
32.	23,61	282	8,38	1,83	318
33.	27,18	319	8,50	1,86	320
34.	35,43	409	8,66	1,84	311
35.	36,63	422	8,69	1,79	303
36.	40,71	476	8,55	1,78	302
Durchschnittswerte					1,83 311

Aus den Daten der Tabelle III kann festgestellt werden, daß die stationäre Geschwindigkeit der Polymerisation konstant und der Geschwindigkeit des nicht inhibierten Vorganges gleich ist. D. h. mit anderen Worten, daß die Produkte der Inhibitionsreaktion auf den Verlauf der weiteren Polymerisation keinen Einfluß ausüben. Aus der Kolonne z_0/t_i kann ersehen werden, daß die Inhibitionsperiode bei dieser Temperatur schon langsamer wächst, als es auf Grund der Gl. (1,42) erwartet werden könnte: das beweist, daß es sich hier um eine Kopolymerisationsnebenreaktion handelt. [Bei einer zweistufigen Inhibition wird die Inhibitionsperiode nach Gl. (2,26) nicht verkürzt.]

Noch auffälliger zeigt sich die Wirkung der Kopolymerisation bei 135° C. Hier krümmt sich die Funktionkurve $t_i = f(z_0)$ bereits in stärkerem Maße, wie es aus Abb. 8 ersichtlich ist.

In Abb. 8 wurde die mit Hilfe der Gl. (3,36) berechnete Kurve durch eine volle, die der Gl. (1,36) entsprechende Gerade durch eine strichlierte Linie dar-

gestellt. Die Konstanten der Gleichungen ergeben sich wie folgt: $k_1 m_0^2 = 4,84 \cdot 10^{-4}$ Mol/1/Min. (Dieser Wert kann durch Extrapolation des Quotienten t_i/z_0 auf $z_0 = 0$ bestimmt werden) und $c = 55$ (Dieser Wert kann durch kurzes Probieren ermittelt werden.) Es läßt sich feststellen, daß die Versuchsdaten der Gl. (3,36) entsprechen.

In Wirklichkeit ist die Relation $t_i = f(z_0)$ noch bei einer Temperatur von 90°C nicht vollständig linear: der Quotient z_0/t_i wächst bei jeder Temperatur mit der Konzentration des Inhibitors. Offenbar geht bereits bei den Temperatu-

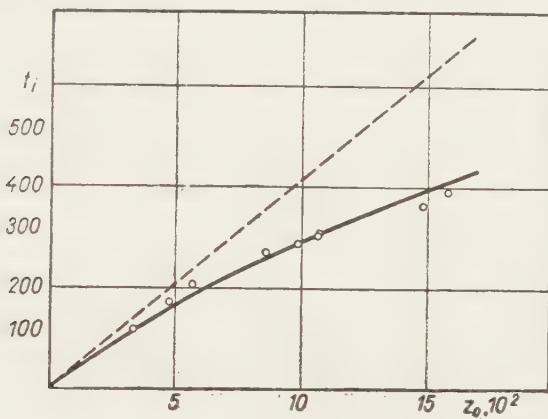


Abb. 8

ren von 90 und 105°C eine Kopolymerisation vor sich, wenn auch in einem wesentlich niedrigeren Maße als bei höheren Temperaturen. Diese Verkürzung der Inhibitionsperiode wird durch Gl. (3,36) gut beschrieben, und mit ihrer Hilfe können folgende Konstanten berechnet werden.

Tabelle IV

$T, (^\circ\text{C})$	$k_1 m_0^2 \cdot 10^6$	c
90	1,16	600
105	4,20	220
120	13,8	100
135	48,4	55

Die Kurve $\psi'_0 = f(z_0)$ weist auch bei 135°C ein Minimum auf; die Stelle des Minimums liegt bei $z_{\min} \cong 7,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/1. Die übliche Berechnung von $\psi = f(\log \zeta^{-1})$ erwies sich infolge der hochgradigen Kopolymerisation als erfolglos. Aber auch die Gl. (3,25) ergab kein richtiges Resultat. Die Kurven $\xi^{-1} = f(t)$ können in zwei Gruppen eingeteilt werden, je nachdem a) $z_0 < z_{\min}$ oder b)

$z_0 > z_{\min}$ ist. Die Kurven der Gruppe *a* sind während der Inhibitionsperiode von oben konvex, während die Kurven der Gruppe *b* zu Beginn konkav sind, um in einen konvexen Abschnitt überzugehen, wie dies aus Abb. 9 ersichtlich ist. Die Kurven der Gruppe *b* weisen somit Inflexionspunkte auf.

Auch die stationäre Geschwindigkeit des Vorganges ist bei dieser Temperatur nicht mehr konstant; bei geringen Konzentrationen des Inhibitors übertrifft(!) die stationäre Geschwindigkeit die Geschwindigkeit des nicht inhibierten Vorganges, während bei hohen Konzentrationen sich eine typische Retarderwirkung

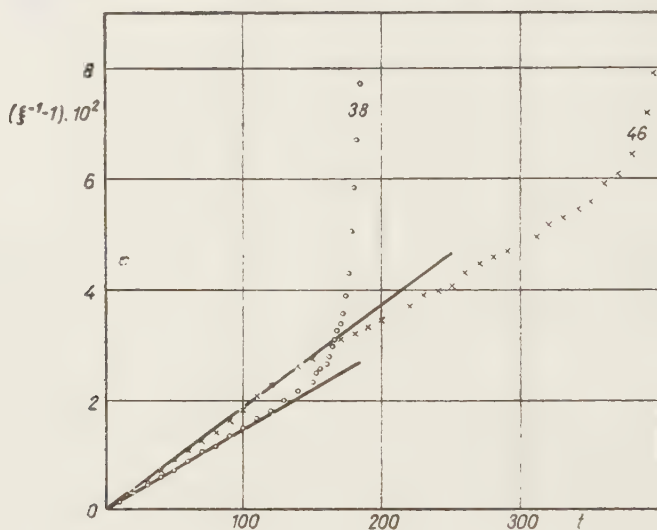


Abb. 9

bemerkbar macht. Nach Verlauf des Vorganges ist das Reaktionsgemisch nicht mehr farblos, wie es bei niedrigeren Temperaturen der Fall ist, sondern nimmt einen mehr oder weniger ausgeprägten gelben Farbton an.

Es wurde versucht, die Relation $z = f(t)$ kolorimetrisch zu ermitteln, zu Beginn der Reaktion scheidet sich jedoch Chinhydron und später Hydrochinon aus, wodurch die Bestimmung unmöglich gemacht wird.

Die grundlegenden kinetischen Konstanten der bei 135° C durchgeführten Versuche wurden in Tabelle V zusammengefaßt.

Unter den Derivaten des p-Benzochinons wurde die Wirkung des Chloranils bei einer Temperatur von 120° C untersucht. Die Wirkung des Chloranils ist dieselbe wie die des Benzochinons, es weist jedoch keinerlei Zeichen der Kopolymerisation auf. Die stationäre Geschwindigkeit der Polymerisation wird indessen durch die Produkte der Inhibition wesentlich erniedrigt. Diese Retardierung kann aber durch die Gl. (2,40) nicht beschrieben werden. Bei gleicher Anfangskonzentration bewirkt das Chloranil eine doppelt so lange Inhibitionsperiode wie das Benzochinon, folglich ist $\mu = 4$. Bei hohen Konzentrationen wird die

Tabelle V

Nr.	$z_0 \cdot 10^3$	t_i	$\left(\frac{d\xi^{-1}}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^3$	$\psi'_0 \cdot 10^4$
37.	3,33	120	5,79	1,31
38.	4,70	173	—	0,95
39.	5,66	210	5,45	0,95
40.	8,50	271	4,94	0,89
41.	9,78	288	4,98	0,88
42.	10,62	306	4,59	1,14
43.	10,72	311	4,59	1,01
44.	13,49	—	—	1,34
45.	14,78	361	4,00	1,31
46.	15,77	388	3,42	1,32

Inhibitionsperiode ein wenig verlängert, was offenbar auf die ziemlich starke Retardierung zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse der mit Chloranil durchgeführten Versuche wurden in Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle VI

Nr.	$z_0 \cdot 10^3$	t_i	$\left(\frac{d\xi^{-1}}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^3$	δ
47.	6,20	144	1,22	298
48.	11,35	300	0,86	280
49.	16,11	452	0,66	310
50.	20,52	522	0,60	290
51.	25,85	670	0,54	294

Durchschnittswert 295

Die bei 120° C mit Naphthochinon durchgeführten Versuche zeigen eine starke Kopolymerisation des Naphthochinons ($c = 300$). Andererseits weist auch das Minimum der Kurve Ψ' eine Kopolymerisation auf. Die stationäre Geschwindigkeit der Polymerisation ändert sich wie bei Benzochinon bei 135° C: bei niedrigen Konzentrationen kann eine geringfügige Beschleunigung, bei hohen Konzentrationen hingegen eine Retardierung beobachtet werden, wie es aus Abb. 10 ersichtlich ist.

Das Reaktionsgemisch bleibt nach Verlauf des Vorganges ein wenig gelblich gefärbt: die Intensität der Färbung wird während der stationären Phase der Geschwindigkeit nicht mehr verändert, wovon wir uns durch kolori-

metrische Messungen überzeugen konnten. Die Ergebnisse der mit Naphthochinon durchgeführten Versuche wurden in Tabelle VII zusammengestellt.

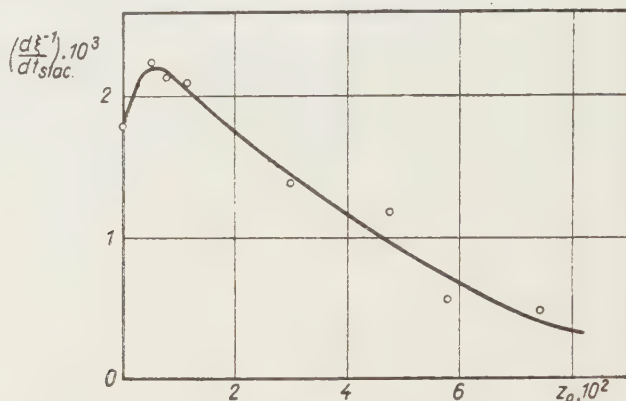


Abb. 10

Tabelle VII

Nr.	$z_0 \cdot 10^3$	t_i	$\left(\frac{d\xi^{-1}}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^3$	$\psi'_0 \cdot 10^4$
52.	5,24	53	2,24	6,18
53.	7,81	68	2,16	2,68
54.	11,57	94	2,10	1,98
55.	29,94	245	1,39	0,68
56.	47,50	392	1,19	0,68
57.	57,29	477	0,57	0,48
58.	74,23	616	0,49	0,69

Mit Anthrachinon wurden insgesamt nur zwei Versuche vorgenommen, weil sich dabei ergab, daß Anthrachinon keine Inhibitionsperiode auslöst, sondern lediglich die stationäre Geschwindigkeit des Vorganges ein wenig herabsetzt. Dieser Retardereffekt kann durch die Gl. (2,40) berücksichtigt werden; die Konstante der Gleichung, β' , beträgt 2,1.

Die Wirkung des 9,10-Phenanthrenchinons erinnert an die des Benzochinons. Die Verbrauchsgeschwindigkeit des Inhibitors ist indessen anderthalbmal geringer als die des Benzochinons, woraus gefolgert werden kann, daß in diesem Fall $\mu = 3$ ist. Die Versuchsergebnisse wurden in der selben Weise wie früher verarbeitet; die Ergebnisse sind in Tabelle VIII mitgeteilt.

Der Wert von $\mu = 3$ ist nicht ganz verständlich, da es unklar ist, wie ein Molekül des Inhibitors mit einer ungeraden Anzahl von freien Radikalen in

Tabelle VIII

№	$z_0 \cdot 10^3$	t_i	$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^3$	δ
61.	2,39	52	1,52	434
62.	6,63	132	1,30	360
63.	10,49	178	1,22	397
64.	13,22	225	1,17	394
65.	26,08	416	1,05	354
Durchschnittswert				388

Reaktion treten kann. Zur Kontrolle wurde eine Meßreihe bei 135° C durchgeführt, es wurden ferner auch einige kolorimetrische Messungen bei 75 und 90° vorgenommen. Es ergab sich, daß μ bei jeder Temperatur gleich 3 ist.

Sowohl bei 120° C wie auch bei 135° C macht sich auch eine geringfügige Kopolymerisation des Phenanthrenchinons bemerkbar, wie dies aus der leichten Krümmung der Kurve $t_i = f(z_0)$ hervorgeht. Diese Kopolymerisation wurde durch die modifizierte Form der Gl. (3,36) berücksichtigt:

$$t_i = \frac{4\mu}{k_1 m_0^2 c} I(z_0) \quad (4,3)$$

Diese Form der Gleichung kann als eine halbempirische betrachtet werden. Ihre Konstanten sind bei 120° C: $k_1 m_0^2 = 1,49 \cdot 10^{-4}$ Mol (1) min, stimmen mit dem mit Benzochinon bestimmten Wert gut überein, und $c = 100$; bei 135° C: $k_1 m_0^2 = 4,84 \cdot 10^{-4}$ Mol/l/min, $c = 30$ und $\mu = 3$. Wie aus diesen Daten hervorgeht, neigt das Phenanthrenchinon weniger zu einer Kopolymerisation als das Benzochinon.

Nach Verlauf der Inhibitionsperiode macht sich bei beiden Temperaturen eine starke Retardierung bemerkbar, die durch die Gl. (2,40) nicht beschrieben

Tabelle IX

№	$z_0 \cdot 10^3$	t_i	$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^3$
66.	2,85	152	3,00
67.	3,51	202	2,76
68.	4,85	254	2,61
69.	6,96	364	2,51
70.	7,69	377	2,47
71.	10,83	534	2,21
72.	12,12	548	2,19

werden kann. Die Versuchsergebnisse wurden in Tabelle IX zusammengefaßt. Wegen der ziemlich starken Kopolymerisation konnte der Wert von δ bei 135°C nicht mehr ermittelt werden.

Durch die bei niedrigeren Temperaturen durchgeführten kolorimetrischen Messungen wurde Gl. (1,40) bestätigt: die Verbrauchsgeschwindigkeit des Inhibitors bleibt konstant. Die Meßergebnisse werden in Abb. 11 mitgeteilt.

Die Verbrauchsgeschwindigkeit des Inhibitors wurde graphisch ermittelt; sie beträgt bei 75 bzw. 90°C $1,11 \cdot 10^{-6}$ bzw. $4,24 \cdot 10^{-6}$ Mol/l/min. (Aus den mit Benzochinon vorgenommenen Messungen ergibt sich bei 90°C ein Wert von $3,88 \cdot 10^{-6}$; die Übereinstimmung kann als befriedigend angesehen werden.)

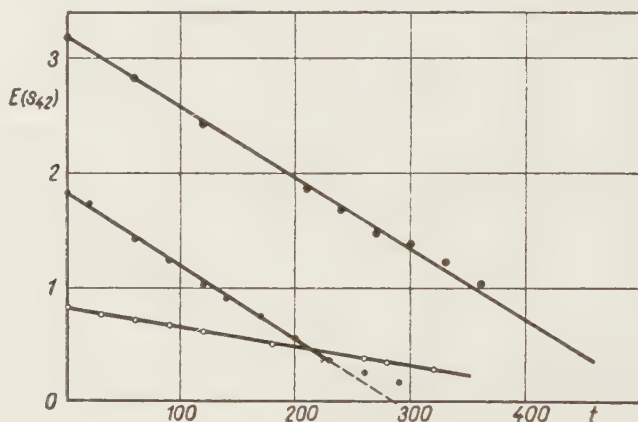


Abb. 11

Auswertung der Versuchsergebnisse

Es kann auf Grund des experimentellen Teils festgestellt werden, daß die Daten der inhibierten Thermopolymerisation mit den durch die theoretischen Berechnungen abgeleiteten kinetischen Gleichungen [15] gut übereinstimmen, wodurch die Richtigkeit dieser Berechnungen bestätigt wird. (Es sei bemerkt, daß die abgeleiteten Relationen nach einiger Umformung auch zur Beschreibung der Inhibition der initiierten Polymerisation verwendet werden können. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind zur Zeit im Gange und es soll darüber später berichtet werden.)

Bei den Untersuchungen der Konversion-Zeit- oder der analogen $\xi^{-1} = f(t)$ Kurven stellte es sich heraus, daß die Polymerisation mit einer gewissen Geschwindigkeit bei jeder Temperatur und bei jeder InhibitorKonzentration vor sich geht. Durch diese Beobachtung wird der Satz von MELVILLE [17] widerlegt, nach welchem es angeblich eine vollständig inhibierte Periode geben soll, innerhalb welcher überhaupt keine Polymerisation stattfindet; nach Verlauf dieser

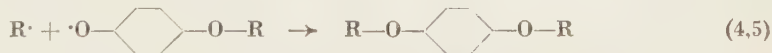
Periode soll sich dann an den erwähnten Kurven eine Knickstelle zeigen und darauf soll eine partiell inhibierte Periode folgen. Diese Abweichung kann offenbar darauf zurückgeführt werden, daß die Genauigkeit unserer Konversionsbestimmungen 0,01—0,02% ist, während die der MELVILLESchen Versuche lediglich 0,1% beträgt. Wegen des im vorstehenden Gesagten ist die MELVILLESche Methode zur Ermittlung der Länge der Inhibitionsperiode prinzipiell unrichtig. Unsere Ergebnisse stimmen hingegen mit den Messungen von BREITENBACH [7] überein.

Es folgt aus unseren Ergebnissen, daß der stöchiometrische Koeffizient des Benzochinons, $\mu = 2$ ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den Angaben von COHEN [9] überein und weist darauf hin, daß sowohl die Thermopolymerisation wie auch die initiierte Polymerisation durch das Benzochinon nach einem und demselben Mechanismus inhibiert wird. Der Befund, daß $\mu = 2$ ist, weist ferner darauf hin, daß das Chinon mit den freien Radikalen in zwei einander folgenden Stufen, d. h. nach einem zweistufigen Mechanismus reagiert. In allen Fällen indessen, in denen keine beträchtliche Kopolymerisation stattfindet, nehmen die $\xi^{-1} = f(t)$ Kurven einen »glatten« Verlauf, weisen keine Inflexionspunkte auf und können nach den Gesetzmäßigkeiten der einstufigen Inhibition recht gut behandelt werden. Die Kriterien der zweistufigen Inhibition wurden auch bei den übrigen Chinonen nicht beobachtet.

Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß $\varepsilon \gg 1$ ist. Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet bedeutet dies, daß das im Laufe der Inhibition gebildete semichinoidale Radikal viel reaktionsfähiger ist als das Ausgangschinon. Somit ist es klar, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion:



größer als die der Reaktion



sein muß. Dies ist auch logisch, da doch im ersten Fall ein freies Radikal mit einem Molekül reagiert, während es sich im zweiten Fall um die Rekombination von freien Radikalen handelt. Unsere Ergebnisse stimmen somit überein mit den Annahmen, daß im Laufe der Inhibition semichinoidale Radikale als Zwischenprodukte gebildet werden [2, 9, 18 und 19].

Bei höheren Inhibitorkonzentrationen, bei 120° C, wo sich die Wirkung der Kopolymerisation bereits ziemlich stark bemerkbar macht, weist die Funktion $\psi = f(\log \xi^{-1})$, wie gesehen, eine gewisse Anomalie auf. Diese Abweichung ergibt sich daraus, daß die Gl. (1,31) zu Beginn des Vorganges nicht gültig ist, da während dieses Intervalls an Stelle der Gl. (1,28) die Gl. (3,8) angewendet werden sollte. Mit dem Fortschreiten der Reaktion (mit Abnahme der Inhibitorkonzentration) tritt die Rolle der Kopolymerisationsnebenreaktion

immer mehr in den Hintergrund und damit gelangt Gl. (1,31) wieder zur Geltung. Die aus diesen Abschnitten der Kurven berechneten Werte der Konstanten δ stimmen mit den aus den übrigen Versuchen berechneten überein.

Ein Vergleich der Verbrauchsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit der Initiierung gibt zu einigen interessanten Schlußfolgerungen Anlaß. Die Initiierungsgeschwindigkeit kann nach TOBOLSKY [20, 21] aus den Daten der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades berechnet werden. Im Falle der Thermopolymerisation kann die zur Berechnung verwendete Gleichung in der folgenden Form angeschrieben werden:

$$k_{11} = A'K^2, \quad (4,6)$$

wo

$$A' = \frac{k_{4d} + k_{4r}}{k_2^2} = \frac{k_4}{k_2^2} \text{ ist.} \quad (4,7)$$

(Aus den sich auf den Polymerisationsgrad beziehenden Daten wird im allgemeinen nicht die Konstante A' , sondern eine analoge Konstante A berechnet [20, 21]. Da jedoch nach den Messungen von BEVINGTON [22] die Polystyrolradikale nur durch Rekombination abgebrochen werden, verschwindet k_{4d} , und es wird somit $A' = 2A$, folglich haben wir die Möglichkeit die Berechnung durchzuführen.) Zur Berechnung der Initiierungskonstante führten wir Versuche aus, die ohne Inhibitor vorgenommen wurden, ferner wandten wir unter den mit Benzochinon durchgeführten Versuchen diejenigen an, bei welchen während der stationären Periode kein Retardereffekt beobachtet werden konnte. (Im Falle einer Retardierung ist die Gleichung von TOBOLSKY nicht mehr gültig.) In Tabelle X wurden die auf 90° C, in Tabelle XI die auf 105° C und in Tabelle XII die auf 120° C bezüglichen Daten zusammengestellt.

Tabelle X

Nº	$K \cdot 10^5$	$k_{11} \cdot 10^5$	$\nu \cdot 10^{-5}$
6.	2,47	4,25	5,81
7.	2,49	4,32	5,77
8.	2,50	4,35	5,75
9.	2,48	4,29	5,79
10.	2,60	4,72	5,52
11.	2,59	4,68	5,54
12.	2,58	4,64	5,57
13.	2,53	4,46	5,68
14.	2,62	4,78	5,49
Durchschnittswerte	2,54	4,46	5,66

ferner $k_1 = 1,77 \cdot 10^{-7}$ und $\alpha = 39,6$

Tabelle XI

Nr	$K \cdot 10^5$	$k_{11} \cdot 10^3$	$\nu \cdot 10^{-3}$
15.	7,61	2,01	3,88
16.	7,73	2,07	3,74
17.	7,54	1,97	3,83
18.	7,87	2,15	3,66
20.	7,72	2,07	3,73
22.	7,56	1,98	3,82
23.	7,64	2,02	3,78
Durchschnittswerte	7,67	2,04	3,78

ferner $k_1 = 6,58 \cdot 10^{-7}$ und $\alpha = 32,3$

Tabelle XII

Nr	$K \cdot 10^4$	$k_{11} \cdot 10^3$	$\nu \cdot 10^{-3}$
24.	2,24	9,22	2,43
25.	2,33	9,92	2,25
26.	2,28	9,49	2,40
27.	2,24	9,22	2,43
29.	2,25	9,28	2,42
30.	2,35	10,12	2,32
31.	2,38	10,25	2,30
32.	2,30	9,70	2,37
33.	2,34	10,08	2,32
34.	2,31	9,76	2,37
35.	2,25	9,29	2,42
36.	2,24	9,17	2,44
Durchschnittswerte	2,29	9,63	2,37

ferner $k_1 = 2,23 \cdot 10^{-6}$ und $\alpha = 23,2$

In den Tabellen X—XII sind die mit Hilfe der Gl. (1,50) berechneten K -Werte angegeben. Zur Berechnung der Initiierungskonstante k_{11} wurden folgende Werte von A' verwendet: $A' = 6,97$ (90°C), $A' = 3,47$ (105°C) und $A' = 1,833$ (120°C). Diese Werte wurden auf Grund der von TOBOLSKY mitgeteilten Daten (20,21) berechnet. ν bedeutet in den Tabellen die kinetische Kettenlänge und kann mit Hilfe folgender Relation berechnet werden:

$$\nu = \frac{k_2}{\sqrt{k_{11} k_4}} = \frac{K}{k_{11}} \quad (4,8)$$

Gäbe es keine Komplikationen, so würde die Gleichung $k_1 = k_{11}$ erfüllt werden, d. h., die Konstante der Initiierung könnte aus den auf die Länge der Inhibitionsperiode bezüglichen Daten berechnet werden und der Wert von α betrüge 1. Da jedoch $\alpha \neq 1$, wird die Polymerisation offenbar lediglich durch einen Bruchteil der freien Radikale (die Monoradikale) initiiert. Dies stimmt mit den Beobachtungen von MAYO [23] und TOBOLSKY [24] überein.

In Abb. 12 werden die Ergebnisse einiger Bestimmungen des Polymerisationsgrades mitgeteilt. Die mit Kreisen ange deuteten Daten stammen aus der Arbeit von TOBOLSKY [21] und haben auf die bei 90° C initiierte Poly-

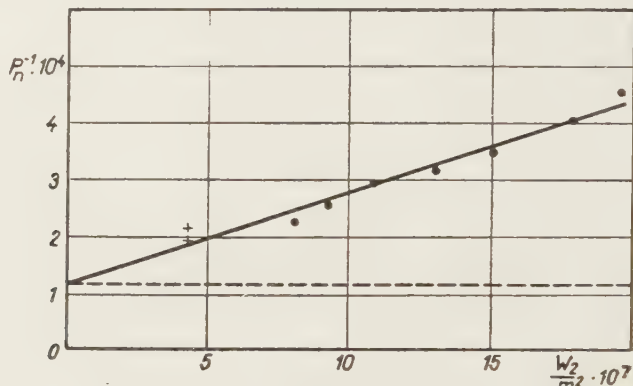


Abb. 12

merisation des Styrols Bezug. Die mit Kreuzen ange deuteten Daten stellen unsere eigenen Messungen dar und beziehen sich auf die Thermopolymerisation bei 90° C. Die volle Linie deutet die sogenannte »Monoradikallinie«, die strichlierte die »Biradikallinie« an. (P_n bedeutet in dem Diagramm den mittleren Polymerisationsgrad und $W_2 = k_2 m r$ die Geschwindigkeit des Kettenwachstums). Es kann festgestellt werden, daß die Daten der Thermopolymerisation auf der Monoradikallinie liegen. Dies spricht für die neue Annahme von MAYO [25], daß auch die thermische Styrolpolymerisation durch Monoradikale initiiert wird. Die Hypothese von RUSSEL und TOBOLSKY [24], nach welcher die thermische Styrolpolymerisation durch einen Bruchteil der im System in großen Mengen gebildeten Biradikale initiiert wird, wurde somit nicht bestätigt.

In Verbindung mit der Rolle der Biradikalen soll noch auf einige interessante Versuchsergebnisse hingewiesen werden. TOBOLSKY und RUSSEL verwendeten [26] zur Initiierung der Polymerisation des Methylmethacrylats 1,4,5-Oxadithio-cykloheptan, das unter der Wirkung des Lichtes in Biradikale zerlegt wird. Es stellte sich heraus, daß die gebildeten Biradikale nach der Addition von ein-zwei Monomermolekülen durch Cyklisation rasch abgebrochen werden und die Polymerisation stillgelegt wird. Nach den Versuchen von ZAND und MESROBIAN [27] wird auch die Thermopolymerisation des Methacrylonitrils

durch Monoradikale ausgelöst. Schließlich wird nach JOHNSON und TOBOLSKY [28] auch die Photopolymerisation des Styrols durch Monoradikale initiiert. Es erscheint somit als wahrscheinlich, daß die Bildung der hochmolekularen Polymere allein durch Monoradikale initiiert werden kann. Die im Laufe des Vorganges etwa gebildeten Biradikale weisen eine hohe Neigung zur Cyklisation auf, wie es durch die Berechnungen von ZIMM und BRAGG [29] bereits vor längerer Zeit nachgewiesen wurde. In Gegenwart eines Inhibitors werden selbstredend sowohl die Monoradikale als auch die Biradikale durch die Reaktion mit dem Inhibitormolekül abgebrochen.

Es ist auch die Frage nicht ohne Interesse, ein wie großer Teil des Monomers in ein kleinmolekulares, cyklisches Produkt umgesetzt wird. Dies wird offenbar durch den Quotienten der entsprechenden Geschwindigkeiten bestimmt:

$$\frac{k_{12} m^2}{k_2 \sqrt{\frac{k_{11}}{k_4}} m^2} = \frac{\kappa - 1}{\nu} \cong \frac{\kappa}{\nu} \quad (4,9)$$

Der Wert des Quotienten $\kappa - 1/\nu$ beträgt bei 90° C $0,68 \cdot 10^{-2}$ und bei 135° C $1,15 \cdot 10^{-2}$, also rund 1%. Nach WORD [30] beträgt die Menge der leicht flüchtigen Komponenten bei 125° C und im Falle einer in Stickstoffatmosphäre vorgenommenen Polymerisation 1,1%, die Übereinstimmung kann somit als gut betrachtet werden. Die Relation (4,9) ist eigentlich der auf die Thermopolymerisation der Divinylverbindungen bezüglichen LEBEDIEWschen Regel [31] analog, die bekannterweise aussagt, daß das Verhältnis des im Laufe der Polymerisation gebildeten cyklischen Produktes zu dem Polymer bei einer gegebenen Temperatur konstant (von der Konversion unabhängig) ist und mit der Temperatur zunimmt. Der letztere Effekt kann darauf zurückgeführt werden, daß die Aktivierungsenergie der Bildung des cyklischen Produktes (d. h. die Aktivierungsenergie der Bildung der Biradikale) größer als die Bruttoaktivierungsenergie der Polymerisation ist:

$$q_{12} > q_2 + \frac{1}{2}(q_{11} - q_4) \quad (4,10)$$

Wir müssen jedoch bei der Frage der Kopolymerisation des Inhibitors bleiben. Da diesbezüglich in der Literatur die Kopolymerisationstheorie von MELVILLE und WATSON [17] als richtig hingestellt wird, so wurde von uns diese Theorie mit Absicht weiter analysiert und auf einige Mängel der Theorie hingewiesen. Im Laufe der Auswertung unserer Versuchsergebnisse wurde sichergestellt, daß die Versuchsdaten durch die Gleichungen (3,24 und 3,25) nicht richtig beschrieben werden. Zur gleichen Zeit ergaben die Berechnungen mit Hilfe der Gl. (3,36) eine gute Übereinstimmung.

Noch ein weiterer Einwand kann gegen die Berechnungen von MELVILLE [17] gemacht werden, und dies auf Grund der Untersuchung des Minimums

der Funktion $\psi'_0 = f(z_0)$. Da nach BEVINGTON [19] die Rekombination der semichinoidalen Radikale äußerst unwahrscheinlich ist, so ist $\omega' \cong 0$ und somit nach Gleichung (3,22):

$$z_{\min} \cong \frac{k_2}{k_5} m_0 = \frac{\kappa}{\delta} m_0 \quad (4,11)$$

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Daten gelangen wir zu dem Ergebnis von $z_{\min} = 0,73 \text{ Mol/l/(1120}^\circ\text{C)}$, bzw. $z_{\min} = 0,88 \text{ Mol/l/(135}^\circ\text{C)}$, das um mehr als eine Größenordnung die Versuchswerte übertrifft.

Das Vorgehende zeigt klar, daß unter unseren Versuchsbedingungen die Ungleichung $k'_2 m_0 \gg k'_5 r$ noch nicht erfüllt wird, folglich auch die Gl. (3,13) nicht und somit ist die Verwendung der letzteren für die Berechnungen durchaus nicht richtig.

Es ergab sich, daß in den Versuchen, in denen keine bedeutende Kopolymerisation zu beobachten war, die Polymerisation mit einer anomalen stationären Geschwindigkeit vor sich geht. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der Kopolymerisation zusammen und wird offenbar durch das durch die Kopolymerisation gebildete Produkt bedingt. Da wir jedoch über dieses Produkt so gut wie nichts wissen, können wir schwerlich etwas über den Wirkungsmechanismus der Kopolymerisation aussagen.

Zur Erklärung des stöchiometrischen Koeffizienten des Chloranils ($\mu = 4$) kann angenommen werden, daß die Addition des Biradikals an der 1,4-Stelle stattfindet, wie es bei den konjugierten Dienen der Fall ist. Die Addition an der 1,6-Stelle stößt wahrscheinlich wegen der großen Raumbeanspruchung der Chloratome auf sterische Hindernisse.

Es wurden schließlich die Aktivierungsenergien der einzelnen Vorgänge aus der ARRHENIUSSchen Kurve der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Diese Berechnungen ergaben folgende Relationen:

$$k_{11} = 3,2 \cdot 10^7 e^{-29200/RT} \quad (4,12)$$

$$k_{12} = 4,9 \cdot 10^6 e^{-25100/RT} \quad (4,13)$$

$$K = 1,7 \cdot 10^6 e^{-20900/RT} \quad (4,14)$$

$$\text{und} \quad \delta = 1,9 \cdot 10^{-2} e^{7600/RT} \quad (4,15)$$

(Bei diesen Berechnungen wurde ausnahmsweise als Zeiteinheit die Sekunde genommen.) Gleichung (4,15) wurde aus den durch Benzochinon bestimmten δ -Werten ermittelt. Es kann festgestellt werden, daß $q_{11} > q_{12}$ ist, d. h., daß die Bildung von Biradikalen energetisch vorteilhafter ist als die Bildung von Monoradikalen. Die Bruttoaktivierungsenergie der Thermopolymerisation, $q_k = 20,9 \text{ kcal}$, stimmt mit den Angaben von anderen Autoren überein. (VAUGHAN

[32] : 20,7 kcal : KOTON [33] : 20,24 kcal). Mit Hilfe der Gleichungen (4,12, 13 und 15), ferner des Ausdruckes von MATHESON [34] für k_2 kann auch die Gleichung von k_5 leicht erhalten werden :

$$k_5 = 3,1 \cdot 10^6 e^{-4300/RT} \quad (4,16)$$

Die Rangordnung der einzelnen Aktivierungsenergien ist wie folgt : $q_2 > q_5 > q_4$. Nach unserer Meinung ist diese Reihenfolge typisch für einen Inhibitor mittlerer Aktivität.

Unter Verwendung der Daten der Tabelle IV kann die Aktivierungsenergie der die Kopolymerisation kennzeichnenden Konstante c ermittelt werden. Die Berechnungen ergaben : $q_c = -15,5$ kcal. Nehmen wir an, daß $q'_5 = 0$ ist (und zu dieser Annahme berechtigt uns einerseits die Untersuchung von ε , andererseits erscheint diese Annahme auch nach den allgemeinen kinetischen Überlegungen als logisch), so kann aus q_c der Wert von q'_2 berechnet werden : $q'_2 = 9,4$ kcal. Wird dieser Wert mit q_2 verglichen (handelt es sich doch in beiden Fällen um die Addition eines freien Radikals an ein Styrolmolekül), so erscheint er als real.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zur Untersuchung der inhibierten thermischen Styrolpolymerisation Versuche vorgenommen. Es wurden als Inhibitoren Chinone angewendet. Die erhaltenen Versuchsergebnisse können auf Grund der im Laufe der früheren theoretischen Berechnungen abgeleiteten kinetischen Gleichungen erklärt werden. Es wurde festgestellt, daß die Polymerisation durch Benzochinon in zwei Stufen inhibiert wird. Die Versuchsergebnisse können durch die Annahme interpretiert werden, daß das im Laufe der Polymerisation gebildete Zwischenprodukt semichinoidale Radikale darstellt. Die Theorie von MAYO über den Initiierungsmechanismus der thermischen Styrolpolymerisation wird durch vorliegende Messungen der Verbrauchsgeschwindigkeit des Inhibitors bekräftigt. Die geringfügige Kopolymerisation des Chinons kann durch die mit Hilfe der Kopolymerisationstheorie abgeleiteten Gleichungen nicht beschrieben werden. Die mittels der stationären Methode abgeleitete Relation $t_i = f(z_0)$ hingegen stimmt mit den Versuchsdaten vollkommen überein. Es wurden schließlich die Aktivierungsenergien für einige elementare Reaktionen ermittelt.

LITERATUR

1. J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER, A. HOREISCHY : Ber. **71** B, 1438 (1938).
2. B. A. DOLGOPLOSK und Mitarbeiter : Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности (Probleme der chemischen Kinetik, Katalyse und Reaktivität) (Akad. d. Wiss. SSSR, Moskau) 1955.
3. J. J. OSTROMYSCHLENSKY, M. G. SHEPARD : U. S. Pat. 1 550 323, 1 550 324 (1925).
4. S. G. FOORD : J. Chem. Soc. **1940**, 48.
5. G. GOLDFINGER, J. SKEITS, H. MARK : J. Phys. Chem. **47**, 578 (1943).
6. J. W. BREITENBACH, K. HOREISCHY : Ber. **74** B, 1386 (1941).
7. J. W. BREITENBACH, H. L. BREITENBACH : Z. phys. Chem. **A 190**, 361 (1942).
8. Мономеры (Monomeren) (I. L., Moskau) 1951. I.
9. S. G. COHEN : J. Am. Chem. Soc. **69**, 1057 (1947).
10. J. C. BEVINGTON, N. A. GHANEM, H. W. MELVILLE : Trans. Faraday Soc. **51**, 946 (1955).
11. Синтезы органических препаратов (Synthesen organischer Präparate) (I. L., Moskau) I. 286.
12. C. B. STANLEY : Anal. Chem. **25**, 825 (1953).
13. Словарь органических соединений (Wörterbuch organischer Verbindungen) (I. L., Moskau) 1949. III.

14. J. B. KARIAKIN, I. I. ANGELOW : Чистые химические реактивы (Reine chemische Reagenzien) (Goschimisdat, Moskau) 1955.
15. F. TUDÓS, N. I. SMIRNOW : Acta Chim. Hung. **15**, 389, 401, 409 (1958).
16. F. TUDÓS, V. FÜRST : Acta Chim. Hung. **15**, 441 (1958).
17. H. W. MELVILLE, W. F. WATSON : Trans. Faraday Soc. **44**, 886 (1948).
18. G. A. PARFIONOWA : Автореферат диссертации (Autorenreferat ihrer Dissertation) (VNIISK, Leningrad) 1952.
19. J. C. BEVINGTON, N. A. GHANEM, H. W. MELVILLE : J. Chem. Soc. **1955**, 2822.
20. A. V. TOBOLSKY, B. BAYSAL : J. Polymer Sci. **11**, 471 (1953).
21. A. V. TOBOLSKY, J. OFFENBACH : J. Polymer Sci. **16**, 311 (1955).
22. J. C. BEVINGTON, H. W. MELVILLE, TAYLOR, R. P. : J. Polymer Sci. **12**, 449 (1954) ; **14**, 463 (1954).
23. F. R. MAYO, R. A. GREGG : J. Am. Chem. Soc. **70**, 1284 (1948).
24. K. E. RUSSEL, A. V. TOBOLSKY : J. Am. Chem. Soc. **75**, 5052 (1953).
25. F. R. MAYO : J. Am. Chem. Soc. **75**, 6134 (1953).
26. K. E. RUSSEL, A. V. TOBOLSKY : J. Am. Chem. Soc. **76**, 395 (1954).
27. R. ZAND, R. B. MESROBIAN : J. Am. Chem. Soc. **77**, 6523 (1955).
28. B. H. JOHNSON, A. V. TOBOLSKY : J. Am. Chem. Soc. **74**, 938 (1952).
29. B. H. ZIMM, J. K. BRAGG : J. Polymer Sci. **9**, 476 (1952).
30. Мономеры (Monomeren) (I. L., Moskau) 1953, II.
31. S. W. LEBEDIEW : Жизнь и труды (Sein Leben und Werk) (Chimtheoret., Moskau) 1938.
32. M. F. WAUGHAN : J. appl. Chem. (London) **2**, 422 (1952).
33. M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILACQUA, E. J. HART : J. Am. Chem. Soc. **73**, 1700 (1951).
34. F. TUDÓS : Kandidaturdissertation, Leningrad. 1956.

KINETICS OF THE INHIBITION OF THE THERMAL POLYMERISATION OF STYRENE, IV.

Thermal polymerisation of styrene inhibited by quinones

F. TUDÓS and V. FÜRST

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 31, 1957.

S u m m a r y

Experiments were carried out with the aim to investigate the thermal polymerisation of styrene inhibited by quinones. The experimental data obtained may well be interpreted by the kinetical equations derived in theoretical calculations published in preceding papers. Benzoquinone proved to inhibit the two-step polymerisation. The results of experiments may be satisfactorily interpreted by the presumption that a semiquinoidal radical forms as an intermediate in the course of the inhibition. Measurements of the rate of consumption of inhibitor support the MAYO theory referring to the initial mechanism of the thermic polymerisation of styrene. The equations derived by the copolymerisation theory proved unsuitable for determining the slight copolymerisation of quinone, whereas the correlation $t_i = f(z_0)$ derived by the stationary method gave values in good accordance with experimental data. The activation energies of certain elementary reactions were also determined.

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, IV.

Ингибирование термополимеризации стирола хинонами

Ф. ТЮДЁШ и В. ФЮРСТ

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 31 мая 1957 г.

Резюме

Авторы изучали ингибированную термополимеризацию стирола. В исследованиях в качестве ингибитора применяли хиноны. Полученные экспериментальные данные хорошо объясняются с помощью кинетических уравнений, выведенных авторами в процессе предварительных теоретических расчетов. Установили, что бензохинон ингибирует полимеризацию в двух актах. Экспериментальные данные хорошо согласуются с тем предположением, что промежуточный продукт, образующийся в процессе ингибирования, представляет собой семихиноидальный радикал. Измерения, проведенные авторами относительно скорости расходования ингибитора, подтверждают теорию Майо относительно механизма инициирования термополимеризации стирола. Уравнения, выведенные с помощью теории кополимеризации, оказались непригодными для описания кополимеризации хинона. А с другой стороны, зависимость $t_i = f(z_0)$, выведенная стационарным методом, очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наконец авторы определили энергию активации некоторых элементарных реакций.

Ferenc Tüdös	{	Budapest, XIV., Hungária körút 114
Vilmos Fürst		



KINETIK DER INHIBITION DER THERMISCHEN STYROLPOLYMERISATION, V.

WIRKUNGSMECHANISMUS DER STABILEN FREIEN RADIKALE

F. TÜDÖS and V. FÜRST

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

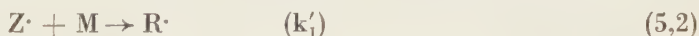
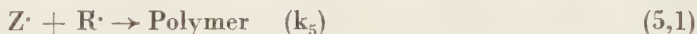
Eingegangen am 31. Mai 1957*

Zur Inhibierung der Polymerisation beginnt man seit einiger Zeit in stets wachsendem Maße verschiedene stabile freie Radikale anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurde von MAYO und GREGG [1] die Wirkung des Hexaphenyläthans auf die thermische Styrolpolymerisation bei 100° C untersucht. Das Hexaphenyläthan dissoziiert unter den Reaktionsbedingungen in freie Triphenylmethylradikale, und die Polymerisation wird durch die gebildeten freien Radikale inhibiert.

Die mit Hexaphenyläthan durchgeführten Versuche ergaben indessen ganz besondere Resultate. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Zunahme der Inhibitionsperiodenlänge mit der Zunahme der InhibitorKonzentration nicht Schritt halten kann. Eine höhere Konzentration zeigt eine relativ geringere Wirksamkeit als eine niedrigere Konzentration.

Dieses überraschende Ergebnis kann offenbar darauf zurückgeführt werden, daß das Triphenylmethylradikal infolge seiner Reaktivität nicht nur mit den im Wachstum begriffenen Polystyrolradikalen, vielmehr auch mit dem Styrolmolekül selbst zu reagieren vermag, sodaß im System gleichzeitig zwei Vorgänge vor sich gehen: Initiierung und Inhibition.

Auf Grund des im vorstehenden Gesagten kann die Reaktion des freien Radikals durch die beiden folgenden Gleichungen beschrieben werden:



Unter Berücksichtigung auch der weiteren elementaren Reaktionen der Thermopolymerisation [2] kann der Mechanismus des Vorganges durch das folgende Differentialgleichungssystem beschrieben werden:

$$-dm/dt = k_1m^2 + k'_1mz + k_2mr \quad (5,3)$$

$$-dz/dt = \alpha k_5zr + k'_1zm \quad (5,4)$$

$$dr/dt = k_{11}m^2 + k'_1zm - k_5zr - k_4r^2 \quad (5,5)$$

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 8. November 1957.

Wird das BODENSTEINSche Prinzip auf Gl. (5,5) angewendet, so gelangen wir zu folgendem Ausdruck für die Konzentration der freien Radikale :

$$r = r_{\text{stat}} \frac{1 + \gamma \varphi}{\sqrt{1 + \gamma \varphi + \varphi^2 + \varphi}} = r_{\text{stat}} h(\varphi), \quad (5,6)$$

wo

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{k'_1}{k_{11} m_0}$$

Wenn $\alpha = 0$ ist, so vereinfacht sich Gl. (5,6) zu Gl. (1,20). Es ist unschwer zu beweisen, daß in dem Intervall $0 \leq \varphi < \infty$ die Funktion $h(\varphi)$ monoton

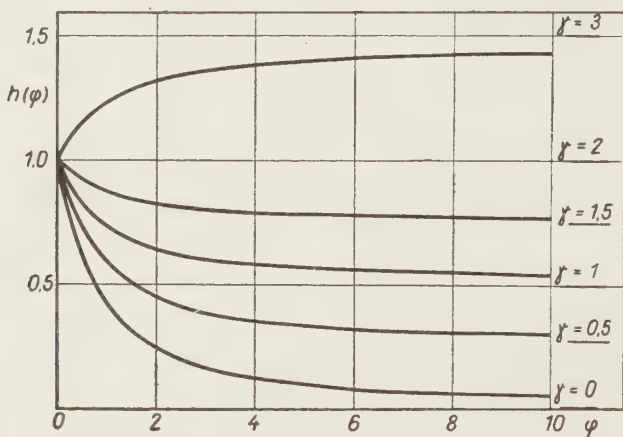


Abb. 1

verläuft. Aus der Bedingung $h'(\varphi) = 0$ gelangen wir nämlich zu dem Ergebnis :

$$\varphi_{\text{extr}} = -1/\gamma < 0, \quad (5,7)$$

was selbstverständlich keine physikalische Bedeutung hat. Mit Hilfe der Definitionsgleichung (5,6) kann leicht festgestellt werden, daß mit der Zunahme von φ , $h(\varphi)$ gegen einen Grenzwert konvergiert :

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} h(\varphi) = \frac{\gamma}{2} = \frac{k'_1}{k_5} \sqrt{\frac{k_4}{k_{11}}} \quad (5,8)$$

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, können drei Effekte unterschieden werden, je nachdem $\gamma \leq 2$ ist.

Für uns ist der Fall wichtig, in welchem $\gamma \ll 2$, da die starke Inhibitorwirkung durch diese Bedingung gekennzeichnet wird.

Für die Zwecke der weiteren Analyse sollte die Funktion $z = f(t)$ mit Hilfe der Gleichungen (5,4 und 5,6) dargestellt werden.

Das Integral dieser Gleichung ist jedoch äußerst schwerfällig und für praktische Zwecke ungeeignet. Es empfiehlt sich daher, lediglich eine Näherungsrechnung durchzuführen. Wenn $k_5 z \gg k_4 r$ ist, so kann Gl. (5,5) näherungsweise in der folgenden Form angeschrieben werden:

$$dr/dt = k_{11} m_0^2 + k'_1 m_0 z - k_5 z r \cong 0, \quad (5,9)$$

woraus

$$r = \frac{k_{11} m_0^2}{k_5 z} (1 + \alpha z) \quad (5,10)$$

folgt. Andererseits kann Gl. (5,4) in der folgenden Form angeschrieben werden:

$$-dz/dt = \kappa k_5 z r + k'_1 z m \cong \kappa k_5 z r + k'_1 z m_0, \quad (5,11)$$

die mit Hilfe der Gl. (5,10) in die folgende Differentialgleichung umgeformt werden kann:

$$-dz/dt = k_1 m_0^2 (1 + \alpha' z), \quad (5,12)$$

wobei

$$\alpha' = \alpha \left(1 + \frac{1}{\kappa} \right)$$

Durch die Integration der Gleichung wird die Konzentrationsänderung des Inhibitors beschreibende Gleichung erhalten:

$$z = \frac{1}{\alpha'} \{ (1 + \alpha' z_0) e^{-\alpha' k_1 m_0^2 t} - 1 \}, \quad (5,13)$$

mit deren Hilfe bei den üblichen Bedingungen ($t = t_i$, $z = z_0$) die Länge der Inhibitionsperiode bestimmt werden kann:

$$t_i = - \frac{1}{\alpha' k_1 m_0^2} \log (1 + \alpha' z_0) \quad (5,14)$$

Die Inhibitionsperiode stellt demnach in der Tat keine lineare Funktion der Inhibitorkonzentration dar. Wenn jedoch $\alpha' z_0 \ll 1$ ist, so gilt

$$\log (1 + \alpha' z_0) \cong \alpha' z_0 \quad (5,15)$$

und folglich

$$t_i = \frac{z_0}{k_1 m_0^2}, \quad (5,16)$$

bei genügend niedrigen Konzentrationen geht also die Funktion $t_i = f(z_0)$ in die Relation (1,42) über, wobei selbstredend $\mu = 1$ ist.

Der Vollständigkeit halber sollte noch die Relation $m = f(t)$ dargestellt werden, was rechnerisch kein besonderes Problem bedeutet. Zur Auswertung unserer Versuchsergebnisse wurde jedoch diese Relation nicht benötigt.

Versuche mit 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl

Mit diesen Versuchen verfolgten wir das Ziel, die Wirkung des 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyls (in der Folge der Kürze halber Hydrazyl genannt) auf die thermische Polymerisation des Styrols zu untersuchen.

Das Hydrazyl ist ein stabiles freies Radikal, welches durch die Oxydation des 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazins (kurz Hydrazin) leicht dargestellt werden kann. Die Synthese der betreffenden Verbindungen wurde nach der Vorschrift von GOLDSCHMIDT [3] und der von POISIER [4] vollzogen. Das rohe Hydrazyl wurde aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert, Schmelzpunkt = 127°C (unter Zersetzung). Die derart gewonnene Substanz enthält noch Benzol im Verhältnis von 1 : 1 (LYONS [5]), welches durch Trocknung im Vakuum bei 80°C entfernt wurde. Der Schmelzpunkt des Endproduktes betrug in Übereinstimmung mit der Literatur 137°C . Es sei bemerkt, daß die styrolische Lösung des Hydrazyls nur in Stickstoffatmosphäre dargestellt werden kann, da bei Vorhandensein von Luft die violett gefärbte Lösung in einigen Minuten vergilbt. Bezüglich der weiteren Fragen der Methodik sei auf unsere frühere Mitteilung verwiesen [6].

Bei unseren Versuchen wurde beobachtet, daß bei einer Temperatur von 120°C die Länge der Inhibitionsperiode — wie es auch bei den Versuchen von MAYO der Fall war — mit der Zunahme der Inhibitorkonzentration verhältnismäßig verkürzt wird. Es erscheint demnach als wahrscheinlich, daß mit dem Styrolmolekül nicht nur das Triphenylmethylradikal, sondern auch das Hydrazyl unmittelbar zu reagieren vermag. Daß die Verkürzung der Inhibitionsperiode in der Tat durch die mit der Inhibition parallel verlaufende Initiierung bewirkt wird, kann leicht bewiesen werden, wenn die Versuchsergebnisse durch die Gl. (5,14) beschrieben werden können. Zu diesem Zwecke wurde die Länge der Inhibitionsperiode ermittelt. Die Bestimmung konnte leider nur visuell, auf Grund des Verschwindens der typischen violetten Farbe des Inhibitors vorgenommen werden, da nach Verlauf der Inhibitionsperiode sich eine äußerst starke Retardierung bemerkbar macht, durch welche die konventionelle dilatometrische Bestimmung vereitelt wird. Wegen des im vorstehenden Gesagten kann der Fehler der Versuchswerte $\pm 5'$ betragen. Bei hohen Konzentrationen stößt bereits auch die visuelle Bestimmung auf große Schwierigkeiten, da die Lösung eine dunkle Farbe annimmt.

Die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikalen ($k_1 m_0^2$) wurde durch Extrapolation des Quotienten t_i/z_0 auf $z_0 = 0$ bestimmt, da nämlich mit Hilfe der Gl. (5,14) bewiesen werden kann, daß

$$\lim_{z_0 \rightarrow 0} t_i/z_0 = \frac{1}{k_1 m_0^2} \text{ wird.} \quad (5,17)$$

Die Extrapolation ergibt $1,55 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol(l) min.}$ in voller Übereinstimmung mit dem bei dem p-Benzochinon und 9,10-Phenanthrenchinon erhaltenen Resultat, vorausgesetzt, daß im Falle des Benzochinons $\mu = 2$ und im Falle des Phenanthrenchinons $\mu = 3$ ist. Die wichtigeren Daten unserer Messungen wurden in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Nr.	$\alpha_0 \cdot 10^3$	t_i	t_i , ber.	$\left(\frac{d\xi^{-1}}{dt}\right)_{\text{stat.}} \cdot 10^4$	β'
1.	8,56	45	46	1,68	716
2.	10,33	55	54	1,39	751
3.	10,78	55	56	1,33	750
4.	11,52	60	59	1,28	745
5.	15,82	75	75	1,03	712
6.	27,47	—	—	0,69	705
7.	30,08	—	—	0,67	677
8.	35,87	—	—	0,59	672

Durchschnittswerte 716

Auch die auf Grund der Gl. (5,14) berechneten Werte für t_i sind in dieser Tabelle zu finden; nach den Berechnungen beträgt der Wert von α' 50.

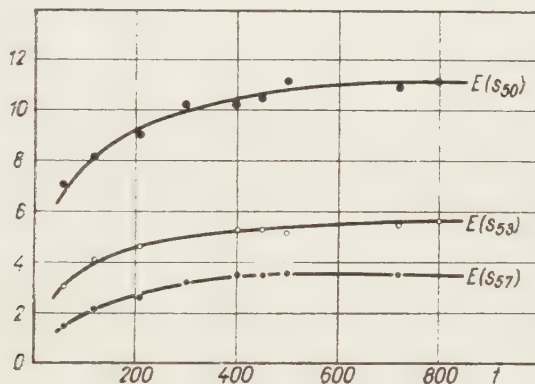


Abb. 2

Wie bereits erwähnt, bleibt zwar die Polymerisationsgeschwindigkeit nach Verlauf der Inhibitionsperiode konstant, sie ist jedoch um vieles geringer als die der Thermopolymerisation. Offenbar trägt an der Retardierung das Reaktionsprodukt der Inhibition die Schuld. Dieses Reaktionsprodukt ist wahrscheinlich irgendein Hydrazinderivat oder das Hydrazin selbst. (Das Reaktionsprodukt weist eine gelblichbraune Farbe auf, die für das Hydrazin und seine Derivate typisch ist.)

In unseren Versuchen betrug die stationäre Geschwindigkeit der Polymerisation insgesamt 3—10% der Thermopolymerisationsgeschwindigkeit. In der zweiten Phase des Vorganges bleibt die Geschwindigkeit der Polymerisation konstant, was darauf hinweist, daß die Konzentration des Retarders — obschon viele aktive Zentren durch ihn desaktiviert werden — unverändert bleibt. Auch ein kolorimetrischer Versuch wurde durchgeführt, um festzustellen,

ob die Konzentration des Retarders während der zweiten Phase in der Tat konstant bleibt. Es wurden nach Verlauf der Inhibitionsperiode dem Reaktionsgemisch periodisch Proben entnommen, und die Lichtabsorption des Reaktionsgemisches mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers gemessen. Diese Messungen ergaben, daß der Absorptionskoeffizient des Reaktionsgemisches nach der Inhibitionsperiode noch lange Zeit hindurch anwächst, um allmählich einen Grenzwert zu erreichen. Diese Erscheinung wird in Abb. 2 veranschaulicht.

Es wurde der Absorptionskoeffizient des Endproduktes (E) und der des Hydrazins (E') in Styrol bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle II verzeichnet.

Tabelle II

Filter	log E	log E'
S57	2,692	1,508
S53	2,887	2,151
S50	3,191	2,668
S47	3,423	3,006

Tabelle III

$z_0 \cdot 10^3$	t_i	t_i , ber.
1,73	3,9	3,8
4,42	9,7	7,5
7,53	10,9	10,6
14,8	15,0	15,1

Wie aus der Tabelle II hervorgeht, unterscheidet sich der Absorptionskoeffizient des Reaktionsproduktes von dem des Hydrazins, obwohl sich beide mit der Zunahme der Wellenlänge des Lichtes in ähnlicher Weise ändern. Das Endprodukt der Reaktion stellt demnach mit aller Sicherheit ein Hydrazinderivat, nicht aber Hydrazin selbst dar.

Auf Grund des vorangehenden wird offenbar, daß gleichzeitig mit der Inhibition auch eine Initiierung bei 120° C vor sich geht. Die Möglichkeit einer Initiierung ist auch nach MATHESON und seinen Mitarbeitern [7] nicht ausgeschlossen, obwohl sich bei ihren Versuchen dieser Effekt nicht zeigte. Dies ist mit aller Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß sie die Versuche bei einer Temperatur von 60° C vorgenommen haben. Es sei noch bemerkt, daß die doppelte Wirkung der inhibierenden freien Radikale eine ziemlich verbreitete Erscheinung auch auf dem Gebiete anderer Kettenreaktionen darstellt (SEMJONOW [8]).

Gl. (5,14) wurde auch auf Grund der Angaben von MAYO [1] kontrolliert. Die berechneten und gemessenen Werte sind in Tabelle III enthalten. (Die Länge der Inhibitionsperiode ist nach dem Vorbild der Originalmitteilung in Stunden angegeben.)

Nach unseren Berechnungen beträgt der Wert von $a' = 30$. Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten vollkommen überein, wodurch die Richtigkeit des angenommenen Mechanismus bestätigt wird.

Auf Grund der kolorimetrischen Messungen erscheint es wahrscheinlich, daß das Hydrazyl im Laufe der Inhibitionsperiode in erster Linie in Hydrazin

umgesetzt wird. Das locker gebundene Wasserstoffatom des Hydrazins wird sodann während der Reaktion gegen ein Polystyrolradikal ausgetauscht.

Die retardierende Wirkung des Hydrazinderivates kann nach unserer Meinung durch die Annahme des BURNETTSchen »double transfer« [9] gedeutet werden. (Dieser Effekt besteht eigentlich in der Katalyse der Disproportionierung der freien Radikale.) Zur Abgabe eines Wasserstoffatoms ist die Pikrylgruppe des Moleküls fähig, da die Wasserstoffatome dieser Gruppe wegen des negativ induktiven Effektes der Nitrogruppe gelockert sind. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die thermische Polymerisation des Styrols auch durch die übrigen aromatischen Nitroverbindungen nach demselben Mechanismus retardiert wird.

Am Ende dieser Arbeit möchten wir noch Prof. Dr. Z. G. SZABÓ und Dozent P. HUHN unseren Dank aussprechen für die uns erteilten wertvollen Ratschläge und Prof. Dr. G. SCHAY für seine geschätzten kritischen Bemerkungen im Laufe der Abfassung unserer Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Kinetik der durch stabile freie Radikale bewirkten Inhibition untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß für die Wirkungsweise der freien Radikale drei Möglichkeiten bestehen, je nachdem $\gamma \gtrless 2$. Es wurde die Relation $t_i = f(z_0)$ abgeleitet. Es wurde auf Grund der Meßergebnisse bewiesen, daß die Polymerisation des Styrols durch das 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl nicht nur inhibiert, sondern gleichzeitig auch initiiert wird. Schließlich wurde die nach Verlauf der Inhibitionsperiode auftretende starke Retarderwirkung interpretiert.

LITERATUR

1. F. R. MAYO, R. A. GREGG : J. Am. Chem. Soc. **70**, 1284 (1948).
2. F. TUDÓS, N. I. SMIRNOW : Acta Chim. Hung. **15**, 389, 401, 409 (1958).
3. S. GOLDSCHMIDT, K. RENN : Ber. **55**, 628 (1922).
4. R. H. POISIER, E. J. KAHLER, N. BEVINGTON : J. Org. Chem. **17**, 1437 (1952).
5. J. A. LYONS, W. F. WATSON : J. Polymer Sci. **18**, 141 (1955).
6. F. TUDÓS, V. FÜRST : Acta Chim. Hung. **15**, 417 (1958).
7. M. S. MATHESON, E. A. AUER, E. B. BEVILACQUA, E. J. HART : J. Am. Chem. Soc. **73**, 1700 (1951).
8. N. N. SEMIONOW : О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (Über einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktivität) (Akad. Wiss. UDSR, Moskau) 1954.
9. G. M. BURNETT, P. R. E. J. COWLEY : Trans. Faraday Soc. **49**, 1480 (1953).

KINETICS OF THE INHIBITION OF THE THERMAL POLYMERISATION OF STYRENE V.

Mechanism of the effect of stable free radicals

F. TUDÓS and V. FÜRST

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 31, 1957.

Summary

The kinetics of inhibition by means of stable free radicals were investigated. It was found that three types of effect of free radicals exist, depending on the value of $\gamma \gtrless 2$. The correlation $t_i = f(z_0)$ was established. On the basis of the results of measurements, it was proved that 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, in addition to inhibiting, also simultaneously initiates the polymerization of styrene. Finally the strong retarding action observed after the inhibition period is interpreted.

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, V.

Механизм действия стабильных свободных радикалов.

Ф. ТЮДЕШ и В. ФЮРСТ

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 31 мая 1957 г.

Резюме

Авторы изучали кинетику ингибирования стабильными свободными радикалами. Показали, что влияние свободных радикалов может быть тройным в зависимости от того, что $\gamma \geq 2$. Вывели зависимость $t_i = f(z_0)$. На основании результатов измерений доказали, что 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил не только ингибирует, но одновременно и инициирует полимеризацию стирола. Наконец объяснили сильное замедляющее действие, наблюдаемое после истечения периода ингибирования.

Ferenc Tüdős }
Vilmos Fürst } Budapest, XIV., Hungária körút 114

INDEX

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

- A. F. KAPUSTINSKY: Wärmekapazität der Ionen in wässrigen Lösungen..... 351

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

- Gy. HARDY and J. SZITA: Initiation Reactions in the Polymerization of Vinylesters and Investigation of their Correlation with Acid Radicals..... 339
- G. TOKÁR, Gy. GÁL und I. SIMONYI: Neue organisch-chemische Bestimmungsmethoden und ihre Bedeutung bei der präparativen Arbeit, II. 375
- E. VINKLER, F. KLIVÉNYI and J. SZABÓ: Investigations in the Field of Organic Sulphur Compounds (Short Communication) 385
- F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, I. Kinetik der in einer Stufe verlaufenden Inhibition 389
- F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, II. Mechanismus der in zwei Stufen verlaufenden Inhibition 401
- F. TÜDŐS und N. I. SMIRNOW: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, III. Kinetik der Kopolymerisation des Inhibitors..... 409
- F. TÜDŐS und V. FÜRST: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, IV. Die mit Chinonen inhibierte thermische Styrolpolymerisation..... 417
- F. TÜDŐS und V. FÜRST: Kinetik der Inhibition der thermischen Styrolpolymerisation, V. Wirkungsmechanismus der stabilen freien Radikale..... 441

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY

- E. HAIDEGGER and V. HESP: Investigation of the Composition of Bitumina and Asphalts 325
- A. SZILÁGYI, G. MARKÓCZY and B. RÁSKAY: Investigations on Modern Processing of Hungarian Brown Coal Tars 365

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. Капустинский: Теплоемкость ионов в водных растворах	351
-----------------------------------------------------------------	-----

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дь. Харди и Й. Сита: Реакция инициирования полимеризации сложных виниловых эфиров и изучение ее в зависимости от кислотного радикала	339
Г. Токар, Дь. Гал и И. Шимони: Новые методы в органо-химических анализах и их значение в препаративной работе, II.	375
Э. Винклер, Ф. Кливени и Й. Сабо: Исследования в области сернистых органических соединений (краткое сообщение)	385
Ф. Тюдёш и Н. И. Смирнов: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола	
I. Кинетика одноступенчатого ингибирования	389
II. Механизм двухступенчатого ингибирования	401
III. Кинетика кополимеризации ингибитора	409
Ф. Тюдёш и В. Фюрст: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола	
IV. Ингибирование термополимеризации стирола хинонами	417
V. Механизм действия стабильных свободных радикалов	441

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Э. Хаидеггер и В. Хесп: Изучение структуры битумов и асфальтов	325
А. Силадьи, Г. Маркоци и Б. Рашкаи: Опыт по современной обработке отечественного буроугольного дегтя	365

[illegible]

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.